

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ – UFPR

DANIELA DE ARAUJO SAMPAIO

DESENVOLVIMENTO DE SENSORES VIRTUAIS BASEADOS EM REDES NEURAIS
ARTIFICIAIS PARA A TRANSESTERIFICAÇÃO DE ÓLEO DE SOJA A ALTAS
PRESSÕES

CURITIBA

2012

DANIELA DE ARAUJO SAMPAIO

DESENVOLVIMENTO DE SENSORES VIRTUAIS BASEADOS EM REDES NEURAIS
ARTIFICIAIS PARA A TRANSESTERIFICAÇÃO DE ÓLEO DE SOJA A ALTAS
PRESSÕES

Dissertação submetida ao Curso de Pós Graduação em Engenharia Química, Área de Concentração em Desenvolvimentos de Processos Químicos, Departamento de Engenharia Química, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, como parte das exigências para a obtenção do Título de Mestre em Engenharia Química.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Fernanda de Castilhos

CURITIBA

2012

TERMO DE APROVAÇÃO

DANIELA DE ARAUJO SAMPAIO

DESENVOLVIMENTO DE SENSORES VIRTUAIS BASEADOS EM REDES NEURAIS ARTIFICIAIS PARA A TRANSESTERIFICAÇÃO DE ÓLEO DE SOJA A ALTAS PRESSÕES

Dissertação aprovada como parte das exigências para a obtenção do Título de Mestre em Engenharia Química no curso de Pós Graduação em Engenharia Química, Setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná, pela seguinte banca examinadora.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Fernanda de Castilhos
Departamento de Engenharia Química, UFPR

Prof. Dr. Ivo Neitzel
Departamento de Engenharia Química, FATEB

Prof. Dr. Emerson Martim
Departamento de Engenharia Química, PUC-PR

Prof. Dr. Carlos Itsuo Yamamoto
Departamento de Engenharia Química, UFPR

2012.

Dedico este trabalho

à minha mãe e melhor amiga, Wany Sampaio, por ser a inspiração e a razão da minha vida.

AGRADECIMENTOS

A Deus,

À minha mãe, Prof.^a Dr.^a Wany Bernardete de Araujo Sampaio, por estar sempre ao meu lado me apoiando e possibilitando que meus sonhos se tornem realidade;

À minha família, por acreditar em mim;

À minha orientadora e amiga, Prof.^a Dr.^a Fernanda de Castilhos, pela paciência, compreensão e acima de tudo pelo exemplo a seguir;

Aos amigos que construí: Adrielle Machado, Alexandre Marques de Almeida, Betania Vieira, Elenice Pazin Manuela Balen, e Odilon Araujo, e à amiga que cultivei, Loyse Tussolini, pela amizade e companheirismo nos momentos bons e ruins;

Aos colegas de classe, em especial ao Enrico Miotto Gomes, que me acolheu no início do curso e sempre se disponibilizou a me ajudar nas disciplinas.

A todos do PPGEQ/UFPR, em especial ao Prof. Dr. Marcelo Kaminski Lenzi e à Cintya Kuznharski, pela disposição em ajudar sempre.

Que os vossos esforços desafiem as
impossibilidades, lembrai-vos de que as
grandes coisas do homem foram
conquistadas do que parecia impossível.

Charles Chaplin

RESUMO

O desenvolvimento de alternativas renováveis para a produção de energia tem cada vez mais chamado a atenção dos pesquisadores. Neste sentido, a produção contínua de biodiesel por transesterificação a altas pressões e temperaturas apresenta várias vantagens quando comparada aos métodos tradicionais, como a não utilização de catalisador e o baixo tempo de reação. O avanço deste processo exige a utilização de um sistema de supervisão e controle, que por sua vez, requerem a predição precisa de variáveis de saída do mesmo, o que é difícil na maioria das situações reais. Uma alternativa para este problema é a utilização de sensores virtuais ou estimadores de estado, que a partir de medidas *online* de algumas variáveis de processo permite inferir o valor *online* das variáveis não medidas, com um modelo do processo. O presente trabalho desenvolveu dois estimadores de estado, um baseado em Rede Neural Artificial e outro baseado em Rede Neural Artificial e Filtro de Kalman, para a predição da concentração de biodiesel no produto da transesterificação contínua em reator tubular a altas pressões e temperaturas. Foram testados os algoritmos *Simulated Annealing* e *Differential Evolution* para a minimização da função objetivo dos dois estimadores de estado. A fim de identificar qual a estrutura de sensor virtual mais conveniente para a condição deste estudo foram feitas análises de correlação e regressão linear entre os dados de concentração de biodiesel medidos experimentalmente e os dados preditos pelos estimadores de estado. O sensor virtual baseado em Rede Neural Artificial apresentou melhor desempenho quando comparado ao sensor virtual baseado em Rede Neural Artificial e Filtro de Kalman.

ABSTRACT

The development of renewable alternatives for energy production has increasingly drawn the attention of researchers. In this sense, the continuous production of biodiesel by transesterification at high pressures and temperatures has several advantages compared to traditional methods, such as not using catalyst and the low time of reactions. The progress of this process requires the use of a system for its supervision and control, which require the accurate prediction of the output variables of the process, this fact is difficult in most of the real situations. An alternative to this problem is to use soft sensors or state estimators, which from measures online of the process variables allows us to infer the value of variables not measured with a process model. This study developed two state estimators, one based on an Artificial Neural Network and another based on Artificial Neural Network and Kalman Filter for predicting the concentration of biodiesel in the transesterification product of continuous tubular reactor at high pressures and temperatures. We tested the algorithms Simulated Annealing and Differential Evolution for the minimization of the objective function of the two state estimators. In order to identify the structure of soft sensor the most suitable for the condition of this study were realized analysis of linear correlation and regression between biodiesel concentration data measured experimentally and data predicted by state estimators. The soft sensor based on Artificial Neural Network showed better performance when compared to the virtual sensor based on Artificial Neural Network and Kalman Filter.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 2.1 - Obtenção de combustível a partir de triglicerídeo e ácido graxo por (a) craqueamento ou pirólise, (b) transesterificação e (c) esterificação. As equações não estão balanceadas.	26
Figura 2.2 - Reação de transesterificação de um triglicerídeo.	29
Figura 2.3 - Modelo de um neurônio.	40
Figura 2.4 - Fluxograma do algoritmo Simulated Annealing.	49
Figura 2.5 - Algoritmo básico do <i>Diferencial Evolution</i>	52
Figura 3.1 - Representação esquemática da unidade experimental. Onde V1 e V2 são Válvulas de Via Única, BI é a Bomba de alta pressão de líquidos Mistura reacional (MR) constituída de óleo de soja e álcool etílico em proporções molares pré-definidas, AG é o Agitador mecânico, RT é o Reator tubular em aço inox 316 acoplado a forno (FM), SR é o Sistema de resfriamento, T1 e T2 são Termopares, AM é a amostragem e AD é um sistema de aquisição de dados.	58
Figura 3.2 - Ilustração dos dados utilizados como variáveis de entrada no desenvolvimento do sensor virtual e da variável estimada pelo modelo neural.	61
Figura 4.1 – Matriz de Correlação entre os dados de Temperatura, Pressão, Razão de óleo de soja:etanol; Tempo de residência da mistura no reator e Concentração de EEAG (medida experimentalmente) no produto final.	67
Figura 4.2 - Evolução dos erros de (a) treinamento e (b) validação da rede neural artificial treinada com <i>Simulated Annealing</i>	68
Figura 4.3 - Coeficientes de correlação linear entre a Concentração de EEAG medida experimentalmente e a Concentração de EEAG predita pela rede neural treinada com <i>Simulated Annealing</i> nas etapas de (a) treinamento e (b) validação.	69
Figura 4.4 - Diagramas de dispersão Concentração de EEAG predita pela rede neural treinada com <i>Simulated Annealing</i> e com 7 neurônios na camada interna nas etapas de	

(a) treinamento e (b) validação *versus* Concentração de EEAG medida experimentalmente, com intervalo de predição de 95%..... 70

Figura 4.5 - Diagramas de dispersão Concentração de EEAG predita pela rede neural treinada com *Simulated Annealing* e com 8 neurônios na camada interna nas etapas de (a) treinamento e (b) validação *versus* Concentração de EEAG medida experimentalmente, com intervalo de predição de 95%..... 71

Figura 4.6 - Diagramas de dispersão Concentração de EEAG predita pela rede neural treinada com *Simulated Annealing* e com 9 neurônios na camada interna nas etapas de (a) treinamento e (b) validação *versus* Concentração de EEAG medida experimentalmente, com intervalo de predição de 95%..... 71

Figura 4.7 - Diagramas de dispersão Concentração de EEAG predita pela rede neural treinada com *Simulated Annealing* e com 10 neurônios na camada interna nas etapas de (a) treinamento e (b) validação *versus* Concentração de EEAG medida experimentalmente, com intervalo de predição de 95%..... 71

Figura 4.8 - Diagramas de dispersão Concentração de EEAG predita pela rede neural treinada com *Simulated Annealing* e com 11 neurônios na camada interna nas etapas de (a) treinamento e (b) validação *versus* Concentração de EEAG medida experimentalmente, com intervalo de predição de 95%..... 72

Figura 4.9 - Diagramas de dispersão Concentração de EEAG predita pela rede neural treinada com *Simulated Annealing* e com 12 neurônios na camada interna nas etapas de (a) treinamento e (b) validação *versus* Concentração de EEAG medida experimentalmente, com intervalo de predição de 95%..... 72

Figura 4.10 - Coeficientes de determinação para os diagramas de dispersão de concentração de EEAG medida experimentalmente *versus* concentração de EEAG predita pela rede neural treinada com *Simulated Annealing* nas etapas de (a) treinamento e a (b) validação..... 73

Figura 4.11 - Diagramas de dispersão Concentração de EEAG predita pela rede neural treinada com *Simulated Annealing* e com 9 neurônios na camada interna nas etapas de

(a) treinamento e (b) validação *versus* Concentração de EEAG medida experimentalmente, com intervalo de predição de 95% e com a reta $x = y$ 74

Figura 4.12 - Evolução dos erros de treinamento e validação da rede neural artificial treinada com *Differential Evolution*. 75

Figura 4.13 - Coeficientes de correlação linear entre a Concentração de EEAG medida experimentalmente e a Concentração de EEAG predita pela rede neural treinada com *Differential Evolution* nas etapas de (a) treinamento e (b) validação. 76

Figura 4.14 - Diagramas de dispersão Concentração de EEAG predita pela rede neural treinada com *Differential Evolution* e com 6 neurônios na camada interna nas etapas de (a) treinamento e (b) validação *versus* Concentração de EEAG medida experimentalmente, com intervalo de predição de 95%. 77

Figura 4.15 - Diagramas de dispersão Concentração de EEAG predita pela rede neural treinada com *Differential Evolution* e com 7 neurônios na camada interna nas etapas de (a) treinamento e (b) validação *versus* Concentração de EEAG medida experimentalmente, com intervalo de predição de 95%. 77

Figura 4.16 - Diagramas de dispersão Concentração de EEAG predita pela rede neural treinada com *Differential Evolution* e com 8 neurônios na camada interna nas etapas de (a) treinamento e (b) validação *versus* Concentração de EEAG medida experimentalmente, com intervalo de predição de 95%. 77

Figura 4.17 - Diagramas de dispersão Concentração de EEAG predita pela rede neural treinada com *Differential Evolution* e com 9 neurônios na camada interna nas etapas de (a) treinamento e (b) validação *versus* Concentração de EEAG medida experimentalmente, com intervalo de predição de 95%. 78

Figura 4.18 - Diagramas de dispersão Concentração de EEAG predita pela rede neural treinada com *Differential Evolution* e com 10 neurônios na camada interna nas etapas de (a) treinamento e (b) validação *versus* Concentração de EEAG medida experimentalmente, com intervalo de predição de 95%. 78

Figura 4.19 - Diagramas de dispersão Concentração de EEAG predita pela rede neural treinada com *Differential Evolution* e com 11 neurônios na camada interna nas etapas de (a) treinamento e (b) validação *versus* Concentração de EEAG medida experimentalmente, com intervalo de predição de 95%..... 78

Figura 4.20 - Diagramas de dispersão Concentração de EEAG predita pela rede neural treinada com *Differential Evolution* e com 12 neurônios na camada interna nas etapas de (a) treinamento e (b) validação *versus* Concentração de EEAG medida experimentalmente, com intervalo de predição de 95%..... 79

Figura 4.21 - Coeficientes de determinação para os diagramas de dispersão de concentração de EEAG medida experimentalmente *versus* concentração de EEAG predita pela rede neural treinada com *Differential Evolution* nas etapas de (a) treinamento e a (b) validação..... 79

Figura 4.22 - Diagramas de dispersão Concentração de EEAG predita pela rede neural treinada com *Differential Evolution* e com 8 neurônios na camada interna nas etapas de (a) treinamento e (b) validação *versus* Concentração de EEAG medida experimentalmente, com intervalo de predição de 95% e com a reta $x=y$ 80

Figura 4.23 - Evolução dos erros de (a) treinamento e (b) validação do estimador de estado FK otimizado com o algoritmo *Simulated Annealing*..... 81

Figura 4.24 - Coeficientes de correlação linear entre a Concentração de EEAG medida experimentalmente e a Concentração de EEAG estimada nas etapas de (a) otimização e (b) validação do FK otimizado com o algoritmo *Simulated Annealing*. 82

Figura 4.25 - Diagramas de dispersão Concentração de EEAG estimada pelo FK otimizado com *Simulated Annealing* e com 6 neurônios na camada interna nas etapas de (a) treinamento e (b) validação *versus* Concentração de EEAG medida experimentalmente, com intervalo de predição de 95%..... 83

Figura 4.26 - Diagramas de dispersão Concentração de EEAG estimada pelo FK otimizado com *Simulated Annealing* e com 7 neurônios na camada interna nas etapas de (a) treinamento e (b) validação *versus* Concentração de EEAG medida experimentalmente, com intervalo de predição de 95%..... 83

Figura 4.27 - Diagramas de dispersão Concentração de EEAG estimada pelo FK otimizado com *Simulated Annealing* e com 8 neurônios na camada interna nas etapas de (a) treinamento e (b) validação *versus* Concentração de EEAG medida experimentalmente, com intervalo de predição de 95%..... 84

Figura 4.28 - Diagramas de dispersão Concentração de EEAG estimada pelo FK otimizado com *Simulated Annealing* e com 9 neurônios na camada interna nas etapas de (a) treinamento e (b) validação *versus* Concentração de EEAG medida experimentalmente, com intervalo de predição de 95%..... 84

Figura 4.29 - Diagramas de dispersão Concentração de EEAG estimada pelo FK otimizado com *Simulated Annealing* e com 10 neurônios na camada interna nas etapas de (a) treinamento e (b) validação *versus* Concentração de EEAG medida experimentalmente, com intervalo de predição de 95%..... 84

Figura 4.30 - Diagramas de dispersão Concentração de EEAG estimada pelo FK otimizado com *Simulated Annealing* e com 11 neurônios na camada interna nas etapas de (a) treinamento e (b) validação *versus* Concentração de EEAG medida experimentalmente, com intervalo de predição de 95%..... 85

Figura 4.31 - Diagramas de dispersão Concentração de EEAG estimada pelo FK otimizado com *Simulated Annealing* e com 12 neurônios na camada interna nas etapas de (a) treinamento e (b) validação *versus* Concentração de EEAG medida experimentalmente, com intervalo de predição de 95%..... 85

Figura 4.32 - Coeficientes de determinação para os diagramas de dispersão de concentração de EEAG medida experimentalmente *versus* concentração de EEAG estimada pelo FK otimizado com *Simulated Annealing* nas etapas de (a) treinamento e a (b) validação..... 86

Figura 4.33 - Diagramas de dispersão Concentração de EEAG estimada pelo FK otimizado com *Simulated Annealing* e com seis neurônios na camada interna nas etapas de (a) treinamento e (b) validação *versus* Concentração de EEAG medida experimentalmente, com intervalo de predição de 95% e com a reta $x=y$ 87

Figura 4.34 – Evolução dos erros de (a) treinamento e (b) validação do estimador de estado FK otimizado com o algoritmo *Differential Evolution*..... 88

Figura 4.35 – Coeficientes de correlação linear entre a Concentração de EEAG medida experimentalmente e a Concentração de EEAG estimada nas etapas de (a) otimização e (b) validação do FK otimizado com o algoritmo *Differential Evolution*. 89

Figura 4.36 - Diagramas de dispersão Concentração de EEAG estimada pelo FK otimizado com *Differential Evolution* e com 6 neurônios na camada interna nas etapas de (a) treinamento e (b) validação *versus* Concentração de EEAG medida experimentalmente, com intervalo de predição de 95%. 89

Figura 4.37 - Diagramas de dispersão Concentração de EEAG estimada pelo FK otimizado com *Differential Evolution* e com 7 neurônios na camada interna nas etapas de (a) treinamento e (b) validação *versus* Concentração de EEAG medida experimentalmente, com intervalo de predição de 95%. 90

Figura 4.38 – Diagramas de dispersão Concentração de EEAG estimada pelo FK otimizado com *Differential Evolution* e com 8 neurônios na camada interna nas etapas de (a) treinamento e (b) validação *versus* Concentração de EEAG medida experimentalmente, com intervalo de predição de 95%. 90

Figura 4.39 – Diagramas de dispersão Concentração de EEAG estimada pelo FK otimizado com *Differential Evolution* e com 9 neurônios na camada interna nas etapas de (a) treinamento e (b) validação *versus* Concentração de EEAG medida experimentalmente, com intervalo de predição de 95%. 90

Figura 4.40 - Diagramas de dispersão Concentração de EEAG estimada pelo FK otimizado com *Differential Evolution* e com 10 neurônios na camada interna nas etapas de (a) treinamento e (b) validação *versus* Concentração de EEAG medida experimentalmente, com intervalo de predição de 95%. 91

Figura 4.41 - Diagramas de dispersão Concentração de EEAG estimada pelo FK otimizado com *Differential Evolution* e com 11 neurônios na camada interna nas etapas de (a) treinamento e (b) validação *versus* Concentração de EEAG medida experimentalmente, com intervalo de predição de 95%. 91

Figura 4.42 - Diagramas de dispersão Concentração de EEAG estimada pelo FK otimizado com *Differential Evolution* e com 12 neurônios na camada interna nas etapas

de (a) treinamento e (b) validação *versus* Concentração de EEAG medida experimentalmente, com intervalo de predição de 95%..... 91

Figura 4.43 - Coeficientes de determinação para os diagramas de dispersão de concentração de EEAG medida experimentalmente *versus* concentração de EEAG estimada pelo FK otimizado com *Differential Evolution* nas etapas de (a) treinamento e a (b) validação..... 92

Figura 4.44 - Diagramas de dispersão Concentração de EEAG estimada pelo FK otimizado com *Differential Evolution* e com 6 neurônios na camada interna nas etapas de (a) treinamento e (b) validação *versus* Concentração de EEAG medida experimentalmente, com intervalo de predição de 95% e com a reta $x=y$ 93

Figura 4.45 - Diagramas de dispersão Concentração de EEAG estimada pela RNA com adição de ruído *NSR* de 3% treinada com *Simulated Annealing*, com 9 neurônios na camada interna nas etapas de (a) treinamento e (b) validação *versus* Concentração de EEAG medida experimentalmente, com intervalo de predição de 95% e com a reta $x=y$ 94

Figura 4.46 - Diagramas de dispersão Concentração de EEAG estimada pela RNA com adição de ruído *NSR* de 3% treinada com *Differential Evolution* e com 8 neurônios na camada interna nas etapas de (a) treinamento e (b) validação *versus* Concentração de EEAG medida experimentalmente, com intervalo de predição de 95% e com a reta $x=y$ 95

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Matérias-primas disponíveis para produção de biodiesel em território nacional.....	24
Tabela 2.2 - Alguns estudos sobre a produção de biodiesel a partir da reação entre óleos vegetais e metil-acetato.....	27
Tabela 2.3 - Especificações do biodiesel comercializado em território brasileiro.....	28
Tabela 2.4 - Comparação entre as rotas metílica e etílicas de transesterificação.....	30
Tabela 2.5 - Comparação entre catálise alcalina e catálise enzimática na produção de biodiesel.....	32
Tabela 2.6 - Relações entre o processo físico de <i>annealing</i> e o processo de otimização funcional.....	48
Tabela 3.1 - Configuração dos parâmetros do SA.....	61
Tabela 3.2 - Configuração dos parâmetros do DE.....	62
Tabela 4.1 – Coeficientes de determinação (r^2) obtidos para os Estimadores de Estado RNA e FK, com adição de ruído NSR de 3%.....	97
Tabela A.1 - Pontos experimentais utilizados para o treinamento dos sensores virtuais.....	115
Tabela A.2 - Pontos experimentais utilizados para a validação dos sensores virtuais.....	118

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BXX	- Nomenclatura adotada internacionalmente para referir-se à uma mistura contendo biodiesel, aonde XX é a porcentagem de biodiesel em volume presente na mistura.
B2	- Mistura de combustíveis contendo 2% de biodiesel
B5	- Mistura de combustíveis contendo 5% de biodiesel
B20	- Mistura de combustíveis contendo 20% de biodiesel
°C	- Graus Celsius
h	- Hora
máx	- Máximo
mín	- Mínimo
kg/m ³	- Quilograma por metro cúbico
mm ² /s	- Milímetro quadrado por segundo
mg/kg	- Miligrama por quilograma
mg	
KOH/g	- Miligrama de hidróxido de potássio por grama
kg	- Quilograma
US\$/kg	- Dólar americano por quilograma
min	- Minuto
KOH/g	- Hidróxido de potássio por grama
NaOH	- Hidróxido de sódio
KOH	- Hidróxido de potássio
g	- Grama
mL	- Mililitro
MPa	- Megapascal
K	- Kelvin
SrO	- Óxido de estrôncio
CaO	- Óxido de cálcio
ZnO	- Óxido de zinco
TiO ₂	- Dióxido de titânio
ZrO ₂	- Dióxido de zircônio
bar	- Bar
mm	- Milímetro
CO ₂	- Dióxido de carbono
VLSI	- <i>Very large scale integration</i>
SA	- <i>Simulated Annealing</i>
DE	- <i>Differential Evolution</i>
NP	- Quantidade predefinida de vetores no algoritmo <i>Differential Evolution</i>
MLP	- <i>Multilayer Perceptron</i>
PET	- Polietileno tereftalato
RNA	- Rede neural artificial
FK	- Filtro de Kalman
FKE	- Filtro de Kalman Estendido

FKU	- Filtro de Kalman <i>Unscented</i>
EEAG	- Ésteres etílicos de ácidos graxos
r	- Coeficiente de correlação linear
r^2	- Coeficiente de determinação

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	20
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	23
2.1	BIODIESEL: UMA TECNOLOGIA ALTERNATIVA.....	23
2.2	PRODUÇÃO DE BIODIESEL POR TRANSESTERIFICAÇÃO	28
2.3	TRANSESTERIFICAÇÃO A ALTAS PRESSÕES E TEMPERATURAS	34
2.4	REDES NEURAIS ARTIFICIAIS	38
2.5	FILTRO DE KALMAN.....	43
2.6	ALGORITMOS ESTOCÁSTICOS	46
2.6.1	<i>Simulated Annealing</i>	47
2.6.2	<i>Differential Evolution</i>	50
2.7	SENSORES VIRTUAIS.....	52
2.8	CONSIDERAÇÃO SOBRE O ESTADO DA ARTE.....	56
3	DESENVOLVIMENTO DO SENSOR VIRTUAL	58
3.1	PROCEDÊNCIA DOS DADOS	58
3.2	ESTRUTURA DOS SENSORES VIRTUAIS	59
3.2.1	Estrutura do Estimador de Estado RNA	60
3.2.2	Estrutura do Estimador de Estado FK	63
4	RESULTADOS	66
4.1	ANÁLISE DA MATRIZ DE CORRELAÇÃO DOS DADOS	66
4.2	ESTIMADOR DE ESTADO RNA.....	67
4.2.1	<i>Simulated Annealing</i>	68
4.2.2	<i>Differential Evolution</i>	74
4.3	ESTIMAÇÃO DE ESTADO PELO FILTRO DE KALMAN.....	81
4.3.1	<i>Simulated Annealing</i>	81
4.3.2	<i>Differential Evolution</i>	87
4.4	COMPARAÇÃO ENTRE OS SENSORES VIRTUAIS.....	93
5	CONCLUSÃO	99
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	101

1 INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, pesquisadores têm voltado sua atenção para fontes renováveis como os óleos vegetais e as gorduras animais, a fim de produzir biocombustíveis. Tais fontes ganharam este foco principalmente devido ao aumento no preço dos combustíveis derivados de petróleo, bem como à sua possível escassez além da geral preocupação com o meio ambiente (DEMIRBRAS, 2008; MA & HANNA, 1999).

Para que possam ser usados como biocombustíveis, os óleos e gorduras devem passar por um processo de transformação química. Dentre os processos de transformação conhecidos, estão: a decomposição térmica, a microemulsão, o craqueamento catalítico e a transesterificação (ou alcoólise). Destes processos, o último tem sido o método mais empregado (RAMOS, 2003; FUKUDA *et al*, 2001; SUAREZ & MENEGETTI, 2007).

A transesterificação é uma reação na qual um triglicerídeo (de fonte animal ou vegetal) reage com um álcool, na presença ou ausência de catalisador, para formar uma mistura de ésteres de ácidos graxos (biodiesel) e apresenta glicerol como subproduto (DEMIRBRAS, 2008).

Assim como diferentes triglicerídeos (óleos de fritura, amendoim, canola, girassol, mamona e soja) podem ser utilizados como reagentes na reação de transesterificação, diferentes alcoóis (metanol, etanol, propanol, butanol e álcool amílico) podem ser utilizados como agente transesterificante. Porém, no contexto brasileiro, o óleo de soja e o etanol são escolhas naturais, já que o Brasil é um dos maiores produtores destas matérias-primas (MACEDO & MACEDO, 2004; RAMOS *et al.*, 2003; PINTO *et al.*, 2005; GERIS *et al.*, 2007, BRASIL, 2008; PRATES *et al.*, 2007; LIMA, 2004).

A reação de transesterificação pode ser catalisada por agentes químicos (ácidos ou bases) ou enzimáticos. De forma geral, a catálise em meio alcalino tem sido a rota tecnológica preferida para a produção de biodiesel, pois resulta em altas taxas de conversão dos triglicerídeos em seus respectivos ésteres. Apesar da vantagem da alta conversão, este procedimento pode apresentar a formação indesejável de sabões

devido à presença de água e/ou ácidos graxos livres no meio reacional. Tal inconveniente pode ser superado pelo uso da catálise enzimática, que também apresenta vantagens como a facilidade de recuperação do glicerol e purificação completa dos ésteres; porém, a catálise enzimática apresenta desvantagens como custo elevado das enzimas e longos tempos reacionais (MACEDO & MACEDO, 2004; KUCEK, 2004; DABDOB & BRONZEL, 2009, KUSDIANA & SAKA, 2001a).

Com o objetivo de reduzir os problemas ligados aos métodos tradicionais de transesterificação, além de agregar benefícios à qualidade do biodiesel produzido e do meio ambiente, pesquisadores como Kusdiana & Saka (2001a) estudaram a transesterificação de óleos vegetais, usando um álcool em condições supercríticas. De acordo com He *et al.* (2007a), tal método apresenta várias vantagens como o fato de não usar catalisador e apresentar tempo de reação mais curto. Por outro lado, as desvantagens associadas a este método dizem respeito principalmente às suas condições operacionais, dado que as elevadas pressões e temperaturas, bem como o emprego de quantidades excessivas de álcool podem aumentar o custo de produção (SILVA, 2009).

A transesterificação supercrítica para a produção de biodiesel em reator tipo batelada para produção de biodiesel é apresentada na literatura por vários autores para diferentes matérias primas (FERRARI *et al.*, 2005; ALAMU *et al.*, 2010; QIU *et al.*, 2011; ZHENG *et al.*, 2006; ZULLAIKAH *et al.*, 2005; SANCHES e VASUDEVAN, 2006; CHANG *et al.*, 2005). Entretanto, atualmente tem-se também estudado o processo contínuo de transesterificação em reator tubular (SILVA, 2009; RODRIGUES *et al.*, 2010; MARULANDA *et al.*, 2010; TRENTIN *et al.*, 2011b).

Dentre as etapas que envolvem a tecnologia de produção do biodiesel, a reação de transesterificação é a etapa crucial a ser controlada (MJALLI *et al.*, 2009). No caso de um processo contínuo de transesterificação, a supervisão e o controle do processo requerem a predição precisa de variáveis de saída, principalmente a concentração de ésteres, o que é difícil na maioria das situações reais, já que tal variável é comumente medida por cromatografia gasosa, uma técnica de alto custo e que demanda tempo (LISBOA *et al.*, 2009).

Uma alternativa para este problema é a utilização de sensores virtuais ou estimadores de estado. Sensores virtuais podem ser explicados como uma associação de um ou mais sensores físicos, que permite medidas *online* de algumas variáveis de processo, com um algoritmo de estimação para fornecer estimativas *online* das variáveis não-medidas e parâmetros do modelo (CORAZZA, 2004).

Neste sentido este trabalho apresentou como objetivo o desenvolvimento de um sensor virtual para a estimação da concentração de biodiesel de óleo de soja em um processo contínuo de transesterificação etílica a altas pressões em um reator tubular.

Os objetivos específicos deste trabalho foram: (a) desenvolver sensores virtuais, sendo um baseado apenas em redes neurais e outro baseado em redes neurais e no Filtro de Kalman; (b) comparar o desempenho de dois sensores virtuais, um baseado em redes neurais artificiais e outro em Filtro de Kalman e (c) comparar o desempenho de dois algoritmos de minimização dos erros de treinamento dos sensores virtuais, o *Simulated Annealing* e o *Differential Evolution*.

O escopo deste trabalho está dividido em 5 capítulos, incluindo esta introdução. No segundo capítulo apresenta-se uma breve revisão bibliográfica sobre os assuntos inerentes à área de interesse deste trabalho: biodiesel e sua produção por transesterificação, redes neurais artificiais, Filtro de Kalman, algoritmos estocásticos (*Simulated Annealing* e *Differential Evolution*) e sensores virtuais. No terceiro capítulo são apresentados a procedência dos dados experimentais utilizados neste trabalho, o processo de desenvolvimento dos Sensores Virtuais e a estrutura dos sensores virtuais desenvolvidos. No quarto capítulo são apresentados os resultados obtidos através da simulação dos sensores virtuais utilizando os métodos de *Simulated Annealing* e *Differential Evolution*. No quinto capítulo são apresentadas as conclusões inerentes ao trabalho.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo será apresentada uma breve revisão bibliográfica acerca dos estudos disponíveis na literatura pertinente à área de interesse deste trabalho, com o objetivo de apresentar os fundamentos conceituais e teórico-metodológicos que o nortearam. Assim, são aqui introduzidas noções a respeito de: biodiesel como uma tecnologia alternativa, produção de biodiesel por transesterificação, redes neurais artificiais, Filtro de Kalman, algoritmos estocásticos (*Simulated Annealing* e *Differential Evolution*) e sensores virtuais.

2.1 BIODIESEL: UMA TECNOLOGIA ALTERNATIVA

A fim de atender a crescente demanda de energia e desacelerar a redução das reservas de petróleo, combustíveis como o biodiesel e o bioetanol estão no primeiro plano das tecnologias alternativas; dentre estes, a alternativa mais viável para os motores de ignição por compressão é o biodiesel (DEMIRBRAS, 2008).

Genericamente, biodiesel é um combustível biodegradável, substituto total ou parcial do óleo diesel de petróleo, derivado de fontes renováveis. Assim, existem muitas possibilidades para o uso do biodiesel: desde transportes urbanos, rodoviários, ferroviários, até os geradores de energia (PNPB, 2011).

Em território brasileiro, conforme a Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005, biodiesel é um biocombustível derivado de biomassa renovável, que pode ser usado em motores a combustão interna com ignição por compressão ou para geração de outro tipo de energia, podendo substituir parcial ou totalmente os combustíveis de origem fóssil (BRASIL, 2005).

A fonte renovável da qual se deriva o biodiesel pode ser gordura animal, óleo vegetal e óleos e gorduras residuais resultantes de processamento doméstico, comercial e industrial. Dentre esses, o óleo de fritura merece destaque no que diz

respeito ao potencial de oferta, no entanto, as matérias-primas mais cogitadas para a produção do biodiesel são os óleos de amendoim, canola, girassol, mamona e soja (BRASIL, 2011a; PRATES *et al.*, 2007; LIMA, 2004).

Na Tabela 2.1 estão apresentadas as matérias-primas disponíveis no Brasil para a produção de biodiesel, conforme a região do país. Verificando os dados apresentados nesta Tabela, pode-se dizer que a soja é a única matriz vegetal presente em todas as regiões brasileiras, o que sugere que esta seja uma escolha natural para o país.

Tabela 2.1 - Matérias-primas disponíveis para produção de biodiesel em território nacional.

Região	Matéria-prima disponível (óleo)
Norte	Babaçu, dendê, e soja
Nordeste	Algodão, babaçu, coco, dendê, mamona e soja
Centro-Oeste	Algodão, dendê, girassol, mamona, nabo forrageiro e soja
Sudeste	Algodão, girassol, mamona e soja
Sul	Algodão, canola, girassol, nabo forrageiro e soja

Fonte: Parente (2003).

A diversidade de oferta de matéria-prima para a produção do biodiesel, aliada ao fato de os biocombustíveis apresentarem grandes vantagens ambientais, quando comparados aos combustíveis fósseis, na produção de energia, fez com que a produção e o uso desse biocombustível progredissem. Segundo a Agência Nacional do Petróleo (ANP), em 2009 o Brasil produziu 1,6 bilhões de litros e em 2010 esse número praticamente triplicou (4,7 bilhões de litros) (BRASIL, 2011b; SILVA, 2007).

O aumento no consumo de biodiesel no Brasil, dentre outros fatores, também se deve ao aumento da porcentagem de adição de biodiesel ao diesel de petróleo. Em 2005, o óleo diesel comercializado no país continha 2% de biodiesel e, em 2010, passou a ser comercializado com adição de 5% de biodiesel (BRASIL, 2005; BRASIL, 2009).

De acordo com Ramos *et al.* (2003), a adição de biodiesel ao diesel de petróleo, mesmo que em quantidades pequenas, tem um grande impacto em termos ambientais,

pois tal adição possibilita a redução na emissão dos gases que contribuem para o efeito estufa.

A fim de identificar a concentração de biodiesel em uma mistura, adotou-se, internacionalmente, a nomenclatura BXX para tal, onde XX é a porcentagem do biodiesel, em volume, adicionada à mistura. Logo, B2 e B5 são combustíveis com concentração de 2% e 5% de biodiesel, respectivamente, de forma que B100 se refere ao biodiesel puro. Ainda em relação à quantidade de biodiesel no diesel mineral comercializado, o mercado de combustíveis define: (a) Misturas (combustíveis B20 até B30); (b) Aditivos (combustíveis B5) e (c) Aditivos de lubricidade (combustíveis B2) (BIODIESELBR, 2011b).

Segundo Silva e Freitas (2008), uma das principais vantagens no uso do biodiesel é a menor emissão de gases poluentes. A esta vantagem, podem ser adicionadas: (a) baixo risco de explosão, (b) aumento a vida útil do motor, por ser um bom lubrificante, (c) geração de empregos e renda nas fases de coleta e processamento, (d) redução da dependência de energia do Brasil, entre outras (MACEDO e MACEDO, 2004; BIODIESELBR, 2011a).

Em relação aos pontos negativos, pode-se citar: (a) a viscosidade do biodiesel varia de acordo com a matéria-prima empregada para a sua produção (sendo esta, em geral, maior que a do diesel mineral), possivelmente causando problemas na injeção do óleo vegetal e (b) os custos que envolvem a produção do biodiesel ainda são maiores em relação aos custos de produção do óleo diesel, e, mais testes devem ser realizados levando em conta diferentes matérias-primas e as especificidades de cada região (MEIRELLES, 2003).

Estudos de comparação entre o desempenho de biodiesel (e/ou misturas de biodiesel/diesel) e o desempenho de diesel em motores têm sido reportados na literatura. Tais estudos sugerem que o uso dos biocombustíveis em motores para diesel puro é uma alternativa segura e tem efeitos benéficos em termos de reduções de emissões de gases poluentes (SHEHATA e RAZEK, 2011; VALENTE *et al*, 2010).

A fim de serem usados como biocombustíveis, os óleos e gorduras devem passar por transformações químicas, pois o uso direto destes pode causar: (a) depósitos excessivos de carbono no motor; (b) a obstrução nos filtros de óleo e bicos

injetores; (c) a diluição parcial do combustível no lubrificante; (d) o comprometimento da durabilidade do motor; e (e) um aumento considerável em seus custos de manutenção (RAMOS, 2003).

Segundo Suarez e Meneghetti (2007), as principais transformações químicas aplicadas aos óleos e gorduras para obtenção de biocombustíveis, conforme pode ser observado na Figura 2.1, são:

(a) Craqueamento ou pirólise - processo que ocorre em temperaturas superiores a 350 °C com presença ou ausência de catalisador. A temperatura elevada quebra as moléculas de óleo ou gordura, levando à formação de uma mistura de hidrocarbonetos e compostos oxigenados, como alcanos, alcenos, cetonas, ácidos carboxílicos e aldeídos, além de monóxido e dióxido de carbono e água;

(b) Transesterificação - processo que envolve a reação de triglicerídeos com monoálcoois de cadeias curtas em presença de um catalisador, originando monoésteres de ácidos graxos;

(c) Esterificação - processo no qual um ácido graxo reage com um mono-álcool de cadeia curta, na presença de catalisador, originando monoésteres de ácidos graxos.

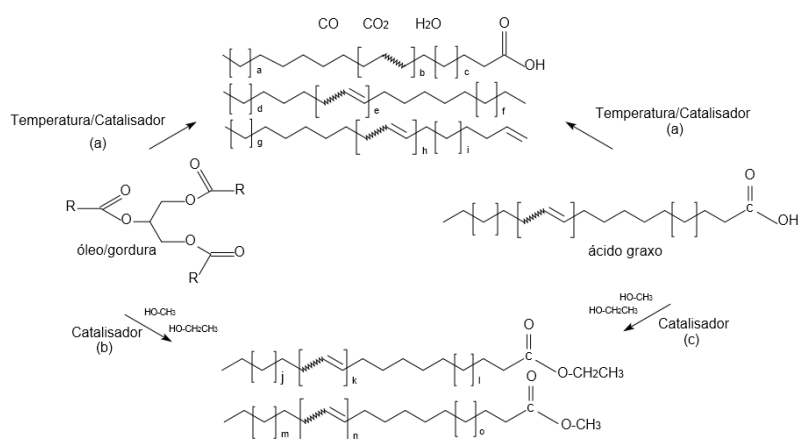


Figura 2.1 - Obtenção de combustível a partir de triglicerídeo e ácido graxo por (a) craqueamento ou pirólise, (b) transesterificação e (c) esterificação. As equações não estão balanceadas.

Fonte: Adaptado de Suarez e Meneghetti (2007).

Outro método aplicado para possibilitar a utilização de óleos vegetais como combustíveis foi estudado por Ma e Hanna (1999). Este método, que visa resolver o

problema da alta viscosidade dos óleos vegetais, é a formação de microemulsões com solventes como metanol, etanol e 1-butanol.

Atualmente tem-se estudado a produção de biodiesel a partir da reação entre óleos vegetais e metil-acetato. Esta reação tem a vantagem de não produzir o glicerol; desta forma, o processo de separação do biodiesel é facilitado e a oferta excessiva de glicerol é diminuída. O produto da reação entre o triglicerídeo (presente nos óleos vegetais) e o metil-acetato é o triacetato de glicerina que, quando misturado ao biodiesel e misturas de diesel-biodiesel, melhora as características destes combustíveis como propriedades de frio, emissão de partículas, viscosidade, entre outras (USAI *et al.*, 2010).

Na Tabela 2.2 estão apresentados, de forma resumida, alguns destes estudos.

Tabela 2.2 - Alguns estudos sobre a produção de biodiesel a partir da reação entre óleos vegetais e metil-acetato.

Autores	XU <i>et al.</i> (2003)	USAI <i>et al.</i> (2010)	CAMPANELLI <i>et al.</i> (2010)
Reação	Transesterificação	Interesterificação	Transesterificação Supercrítica*
Matéria-Prima (óleo)	Soja Refinado	Azeite de oliva	(a) Pinhão manso, (b) Soja, (c) Semente de girasol
Óleo:Metil-acetato	1:12	1:20	1:42
Catalisador	Lipase de <i>Candida antarctica</i>	Lipase de <i>Candida antarctica</i>	-
Reator	Batelada	Batelada	Batelada
Temperatura (°C)	40	30	338
Tempo de reação (h)	10	96	1,17
Rendimento (%Éster)	90	82	(a) 70; (b) 68; (c) 70

*Pressão aplicada igual a 20 MPa.

Fonte: O autor (2011).

O método para a obtenção de biodiesel incentivado pelo governo brasileiro é a transesterificação e o produto desta reação, de origem nacional ou importada, a ser comercializado no Brasil deve apresentar as características constantes na Tabela de Especificação prevista pela Agência Nacional do Petróleo (ANP) (SILVA e FREITAS, 2008).

Na Tabela 2.3 estão dispostas as especificações do biodiesel comercializado em território nacional.

Tabela 2.3 - Especificações do biodiesel comercializado em território brasileiro.

Característica	Limite	Unidade
Massa específica a 20 °C	850-900	kg/m ³
Viscosidade Cinemática a 40 °C	3-6	mm ² /s
Teor de Água, máx.	500	mg/kg
Contaminação Total, máx.	24	mg/kg
Ponto de fulgor, mín.	100	°C
Teor de éster, mín	96,5	% massa
Índice de acidez, máx.	0,5	mg KOH/g
Glicerol livre, máx.	02	% massa
Glicerol total, máx.	0,25	% massa
Metanol ou Etanol, máx.	0,2	% massa
Estabilidade à oxidação a 110 °C, mín.	6	h

Fonte: Brasil (2008).

2.2 PRODUÇÃO DE BIODIESEL POR TRANSESTERIFICAÇÃO

A transesterificação, também chamada de alcoólise, se refere à reação de um triglicerídeo (óleo ou gordura) com um álcool para formar éster de ácido graxo e glicerol. Esta reação é empregada para a produção de biodiesel, mas também é usada na

produção de ésteres metílicos com outros fins como cosméticos e detergentes (DEMIRBRAS, 2008; MACEDO e MACEDO, 2004).

Na Figura 2.2 pode-se observar a reação de transesterificação de um triglicerídeo. Considerando que esta é uma reação reversível, com vistas a uma maior conversão, geralmente é utilizado um excesso de álcool a fim de deslocar o equilíbrio para o lado dos produtos. Desta forma, usa-se uma relação molar de, no mínimo, 3:1 entre o álcool e triglicerídeos (DEMIRBRAS, 2008; PINTO *et al.*, 2005; RAMOS *et al.*, 2003).

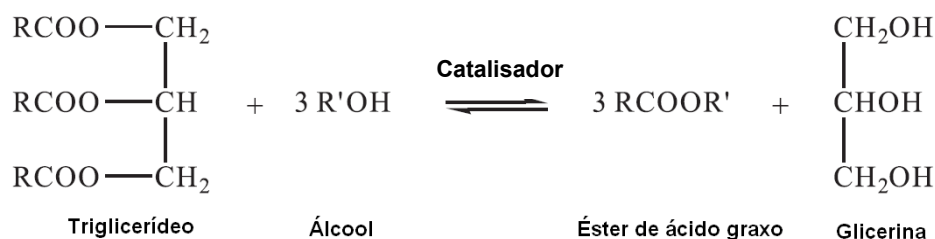


Figura 2.2 - Reação de transesterificação de um triglicerídeo.

Fonte: Pinto *et al.* (2005).

Diferentes alcoóis podem ser utilizados na reação de transesterificação como metanol, etanol, propanol, butanol e álcool amílico. Destes, o primeiro e o segundo são utilizados com mais frequência, devido principalmente ao menor custo, maior disponibilidade e propriedades físico-químicas (menor cadeia carbônica e maior reatividade). No Brasil, o etanol proveniente da cana de açúcar tem muito potencial como álcool fonte devido à sua ampla disponibilidade e não toxicidade. No entanto, o etanol é menos reativo que o metanol. A utilização do metanol permite a separação concomitante do glicerol; já a utilização do etanol requer um álcool anidro e um óleo com baixo teor de água para a separação do glicerol (MACEDO e MACEDO, 2004; RAMOS *et al.*, 2003; PINTO *et al.*, 2005; GERIS *et al.*, 2007).

Na Tabela 2.4 apresenta-se um comparativo entre as rotas de transesterificação metílica e etílica para a produção catalítica de biodiesel.

Tabela 2.4 - Comparação entre as rotas metílica e etílicas de transesterificação.

Quantidades e condições usuais aproximadas	Rotas de processo	
	Metílica	Etílica
Quantidade consumida de álcool por 1000 litros de biodiesel (kg)	90	130
Preço Médio do Álcool (US\$/kg)	190	360
Excesso recomendado de álcool, recuperável, por destilação, após reação (%)	100	650
Temperatura Recomendada de Reação (°C)	60	85
Tempo de Reação (min)	45	90

Fonte: Parente (2003).

Como se pode observar na Tabela 2.4, a reação via metanol é mais vantajosa que a reação via etanol, tanto sob o ponto de vista técnico quanto econômico. Porém, a oferta abundante de etanol no Brasil reduz os custos diferenciais de fretes para o abastecimento de etanol e pode ser considerada a vantagem da utilização da rota etílica no país (PARENTE, 2003).

Para aumentar a taxa e o rendimento da reação de transesterificação, geralmente é usado um catalisador. Segundo Ramos *et al.* (2003), na produção de biodiesel podem ser usados diferentes tipos de catalisadores como ácidos minerais (ácido sulfúrico), bases inorgânicas (hidróxidos de sódio e potássio), superácidos, superbases, hidróxidos duplos lamelares, resinas de troca iônica (resinas catiônicas fortemente ácidas), argilominerais ativados e enzimas lipolíticas (lipases).

A reação de transesterificação pode ser classificada de acordo com o método catalítico empregado. Desta forma, pode-se classificar tais reações como: (a) homogêneas, quando se emprega catalisador homogêneo, como, por exemplo, hidróxido de sódio ou hidróxido de potássio ou ácido sulfúrico; (b) heterogêneas, quando se empregam, por exemplo, zeólitas, hidróxidos duplos lamelares e resinas de troca iônica e (c) enzimáticas, quando se empregam enzimas (MARCHETTI *et al.*, 2007; KUČEK, 2004).

Segundo Kucek (2004), a catálise homogênea - mais especificadamente a catálise homogênea em meio alcalino - tem sido a rota tecnológica preferida industrialmente para a produção de biodiesel, sendo que as bases mais utilizadas como catalisadores são os hidróxidos de sódio ou de potássio, bem como carbonato de sódio ou de potássio.

Dentre as vantagens da catálise alcalina homogênea estão: (a) altas conversões a temperaturas entre 40 a 65 °C, (b) são conduzidas mais rapidamente do que as conduzidas em meio ácido e (c) o catalisador alcalino é menos corrosivo e exige menores razões molares entre o álcool e o óleo vegetal (MA e HANNA, 1999; PINTO *et al.*, 2005).

Apesar de ser o método predominante para a produção de biodiesel, o emprego do hidróxido de sódio ou de potássio como catalisador pode apresentar alguns inconvenientes. Este método exige que o óleo utilizado como matéria-prima apresente baixa acidez (menor do que 1 mg de KOH/g de amostra) para evitar o consumo improdutivo de álcali e a subsequente formação de sabões devido à presença de água e/ou ácidos graxos livres no meio reacional. Esta formação de sabão não é desejável, visto que gera dificuldades de separação do glicerol e na purificação do biodiesel, bem como formação de emulsões e perdas de rendimento (SCHUCHARD *et al.*, 1998; KUCEK, 2004).

A presença de ácidos graxos livres pode tornar a síntese do biodiesel via catálise básica homogênea mais difícil; por este motivo, tem-se considerado os catalisadores heterogêneos como substitutos promissores dos catalisadores homogêneos básicos. O uso desses catalisadores pode acelerar a reação de transesterificação, melhorando os métodos de obtenção do biodiesel, eliminando os custos dos processos adicionais associados a catalisadores homogêneos, além de apresentarem vantagens expressivas na regeneração do catalisador e viabilizarem a produção do biocombustível por processo contínuo com reatores de leito fixo (SCHUCHARD *et al.*, 1998, SUPPES *et al.*, 2004).

Outro método usado como alternativa para a produção de biodiesel é a transesterificação enzimática. Neste método utilizam-se lipases, enzimas que catalisam a hidrólise de gorduras e de óleos vegetais, com a subsequente liberação de ácidos

graxos livres, diacilgliceróis, monoacilgliceróis e glicerol livre. A utilização de lipases como catalisador apresenta vantagens como a facilidade de recuperação do glicerol, purificação completa dos ésteres e não formação de sabões. As principais desvantagens envolvendo este método são os elevados custos das enzimas, bem como longos tempos reacionais e, na maioria das vezes, transformações parciais (MACEDO e MACEDO, 2004; KUCEK, 2004; DABDOUB e BRONZEL, 2009).

A Tabela 2.5 compara a catálise alcalina com a catálise enzimática.

Tabela 2.5 - Comparação entre catálise alcalina e catálise enzimática na produção de biodiesel.

Catálise	Alcalina	Enzimática
Temperatura de reação	60-70 °C	30-40 °C
Ácidos graxos livres no óleo não refinado	Produtos saponificados	Metil ésteres
Purificação de metil-ésteres	Lavagens consecutivas	Nenhuma
Água na matéria-prima	Interferência na reação	Baixa Influência
Rendimento de metil-ésteres	Normal	Alto
Recuperação do glycerol	Difícil	Fácil

Fonte: Macedo e Macedo (2004).

Na literatura, é possível encontrar muitos trabalhos referentes à produção de biodiesel. Dentre estes, é mais comum encontrar trabalhos referentes à transesterificação com catálise alcalina.

Ferrari *et al.* (2005) avaliaram a taxa de conversão e o rendimento do processo de transesterificação do óleo neutro de soja em éster etílico (biodiesel), utilizando etanol como agente transesterificante e catalisador NaOH. Neste estudo, os autores utilizaram

um reator tipo bateada de 5 litros à 50 °C. Após 5 minutos de reação, obtiveram uma conversão de 97,5% do óleo em ésteres etílicos e consideraram o processo viável.

Alamu *et al.* (2010) investigaram o potencial de uso do biodiesel de coco. Os autores produziram pequenas quantidades para teste de biodiesel de coco por transesterificação utilizando 100 g de óleo de coco, 20% de etanol e 0,8% de hidróxido de potássio (KOH) como catalisador. A reação ocorreu a 65 °C, com um tempo de 120 minutos. O processo resultou em 10,4% em massa de biodiesel. O biodiesel de coco produzido foi, posteriormente, misturado com diesel de petróleo e a mistura foi caracterizada como combustível para motores diesel alternativos através de testes de combustível da norma da ASTM.

Qiu *et al.* (2011) produziram biodiesel (éster metílico de ácidos graxos) por transesterificação de óleo misto (óleo de soja e óleo de canola) com hidróxido de sódio (NaOH) como catalisador e adição de co-solvente (hexano) aos reagentes. As condições ótimas de processamento foram obtidas pelo seguinte experimento: razão molar metanol/óleo igual a 5:1, temperatura da reação 55 °C, quantidade de catalisador 0,8% em massa e tempo de reação de 2 horas. Sob essas condições, os autores obtiveram um rendimento de 94%.

Zheng *et al.* (2006) verificaram o efeito de alguns fatores, como composição de alimentação e temperatura, na cinética de reação de transesterificação ácida de óleo de cozinha usado. Os autores utilizaram um reator tipo batelada, metanol como agente transesterificante (razão molar óleo:metanol de 1:74) e ácido sulfúrico como catalisador. A melhor condição de operação encontrada ocorreu na temperatura de 80 °C e 160 minutos de reação.

Zullaikah *et al.* (2005) produziram biodiesel de óleo de farelo de arroz em um reator tipo batelada. Foi utilizado metanol como agente transesterificante e ácido sulfúrico como catalisador. Para razão molar óleo:metanol de 1:10, temperatura de 60 °C e 480 minutos de reação, o rendimento em massa foi de 96%.

Sanches e Vasudevan (2006) produziram biodiesel de azeite de oliva via transesterificação enzimática. Neste estudo utilizou-se um reator tipo batelada, lipase como catalisador e metanol (razão molar óleo:metanol de 1:8) como agente

transesterificante. Com tempo e temperatura de reação de 1500 minutos 40 °C, respectivamente, a conversão encontrada foi de 91,8%.

Chang *et al.* (2005) utilizaram lipoenzimas para catalisar a reação de transesterificação de óleo de canola. Foi utilizado metanol como agente transesterificante. Para a razão molar óleo:metanol de 1:4, temperatura de 45 °C e tempo de reação de 720 minutos a conversão encontrada foi 95,7%.

Segundo Duz *et al.* (2011), nas reações de transesterificação convencionais a energia térmica é transferida para a reação por condução, convecção e radiação das superfícies do reator, o que, para o autor, é uma transferência ineficiente. Assim, como uma alternativa possível, o sistema de aquecimento por irradiação de microondas tem sido estudado. Comparado com os métodos convencionais de aquecimento, o processo utilizado no trabalho destes autores mostrou ser um método mais rápido para a alcoólise de triglicerídeos com metanol, levando a altos rendimentos de biodiesel.

2.3 TRANSESTERIFICAÇÃO A ALTAS PRESSÕES E TEMPERATURAS

A fim de reduzirem os problemas ligados aos métodos tradicionais de transesterificação, Kusdiana e Saka (2001a) estudaram a possibilidade de conversão dos triglicerídeos do óleo de canola em biodiesel sem o uso de catalisador e utilizando metanol supercrítico como agente transesterificante. Os autores adicionaram 2 g de óleo de canola e 3,36 g de metanol líquido a um recipiente de 5 mL com pressão de 200 MPa e temperatura de 550 °C. Este recipiente foi imerso em um banho de estanho pré-aquecido (350 ou 400 °C), onde permaneceu por um tempo determinado (de 10 a 240 segundos) para o tratamento supercrítico do metanol. A partir deste estudo, os autores observaram que o método utilizado apresentou algumas vantagens em relação aos demais métodos como um menor tempo de reação, processo de purificação dos produtos mais simples e menos agressivo ao meio ambiente.

Neste mesmo sentido, Demirbras (2002) estudou a transesterificação com metanol supercrítico de diferentes óleos vegetais. O autor usou amostras de 20 a 30 g

de óleos vegetais e metanol líquido (de 30 a 50 g) em diferentes razões molares. Às amostras foi aplicada uma pressão de 100 MPa, temperatura de 850 K e um tempo de aquecimento de aproximadamente 15 minutos, suficiente para a conversão dos óleos vegetais em biodiesel. Foi observado que o aumento da temperatura da reação, especialmente para temperaturas supercríticas, tem uma influência favorável na conversão do éster.

Macedo e Macedo (2004) discutiram possíveis razões para a transesterificação supercrítica apresentar maior velocidade de reação. Segundo os autores, uma hipótese é que metanol supercrítico tenha natureza hidrofílica com baixa constante dielétrica, assim, os triglicerídeos apolares podem ser bem solvatados pelo metanol supercrítico, formando um sistema unifásico de metanol/óleo.

A partir dos resultados apresentados nos trabalhos de Kusdiana e Saka (2001a), Darnoko e Cheryan (2000) e Zhang *et al.* (2003), He *et al.* (2007a) apresentaram as vantagens do método de transesterificação supercrítica quando comparado com as reações de transesterificação químicas que utilizam catalisadores. De acordo com os autores, as vantagens do método supercrítico são:

(a) o método não é prejudicial ao meio ambiente. Como o uso de catalisadores na reação não é necessário, o processo de pós-produção é muito mais simples, pois a separação do catalisador e de produto saponificado não é necessária. Além disso, a presença de água contendo resíduos de ácido ou alcalino no produto, resultante do pós-processo de produção, pode ser evitada.

(b) o método supercrítico tem um tempo de reação mais curto do que o método tradicional de transesterificação catalítica e as taxas de conversão são muito altas. A transesterificação catalítica requer várias horas para atingir o equilíbrio da reação, enquanto o método supercrítico leva apenas de 2 a 4 minutos. Nesse sentido, a produção contínua pode ser mais viável com o método supercrítico. COMO??

(c) no método supercrítico podem ser utilizadas matérias-primas de baixa qualidade. Como catalisadores são muito sensíveis à água e ácidos graxos livres, o percentual destes no catalisador deve ser muito baixo para a reação de transesterificação, caso contrário, a produção de ésteres será muito prejudicada. Para o método supercrítico, o conteúdo de ácido e água não tem nenhum efeito negativo sobre

a reação. Esta característica do método supercrítico permite que uma grande variedade de matéria-prima seja utilizada para a produção de biodiesel.

Apesar das vantagens já reportadas, é necessário que sejam realizados mais estudos sobre o método de transesterificação supercrítica, e então, sejam feitas melhorias e/ou adaptações ao método. Isto se deve ao fato de as condições operacionais do método (elevadas pressões e temperaturas e emprego de quantidades excessivas de álcool) aumentarem os custos de produção e comprometerem a qualidade do produto final, já que alguns ésteres de ácidos graxos têm baixa estabilidade em tais condições (SILVA, 2009; CRAWFORD *et al.*, 2007).

A fim de se obterem condições operacionais de transesterificação supercrítica mais brandas, alguns pesquisadores passaram a cogitar a adição de co-solventes ou catalisadores aos reagentes. Dentre estes, citam-se Cao *et al.* (2005) que estudaram a adição de um propano como co-solvente na reação de transesterificação metílica supercrítica de óleo de soja; Yin *et al.* (2008), que por sua vez, investigaram a produção de biodiesel a partir do óleo de soja em metanol supercrítico com adição de hexano e dióxido de carbono como co-solvente, além de uma pequena quantidade de hidróxido de potássio (KOH) aos reagentes e Yoo *et al.* (2010), que examinaram a síntese de biodiesel a partir da transesterificação de óleo de canola com metanol supercrítico e catalisadores de óxido metálico (SrO, CaO, ZnO, TiO₂ e ZrO₂).

A transesterificação supercrítica em reator tipo batelada para produção de biodiesel é apresentado na literatura por vários autores para diferentes matérias primas. Kasim *et al.* (2009), Tang *et al.* (2007) e Varma e Madras (2007) por exemplo, utilizaram óleo de farelo de arroz, pinhão manso e mamona, respectivamente.

Atualmente tem-se estudado o processo contínuo de transesterificação em reator tubular para a produção de biodiesel em escala de bancada. De uma forma geral, este processo pode ser aplicado em escala industrial, pois oferece melhor controle das variáveis de processo e garante o controle de qualidade dos produtos (SILVA, 2009).

Bunyakiat *et al.* (2006) estudaram a produção contínua de biodiesel a partir da transesterificação de óleo de coco e palmiste em metanol supercrítico sem o uso de catalisador. Os experimentos foram realizados em um reator de fluxo tubular e as reações foram estudadas em 270; 300 e 350 °C, a uma pressão de 10 e 19 MPa, com

várias razões molares de metanol e de óleos de 6 a 42. Os autores verificaram que a melhor condição para produzir biodiesel de óleo de coco e óleo de palmiste foi a uma temperatura de reação de 350 °C, com razão molar de óleo vegetal:metanol de 1:42 em um tempo de 400 segundos. As conversões foram de 95 e 96% em peso de óleo de coco e de palmiste, respectivamente.

Vieitez *et al.* (2008) avaliaram a eficiência do processo contínuo de transesterificação de óleo de soja em etanol supercrítico, sem o uso de catalisador, com diferentes concentrações de água. Os experimentos foram realizados em um reator tubular de 42 mL a 350 °C e 20 MPa, com uma razão molar de óleo:etanol de 1:40. Obteve-se 77,5% de éster de ácido graxo etílico em um fluxo de 1,5 mL/min no processo livre de água, enquanto no processo contendo 10% de água em peso, foi obtido 68,1% de éster etílico em uma vazão de 1 mL/min.

Bertoldi *et al.* (2009) investigaram o efeito do dióxido de carbono como co-solvente na produção de ésteres etílicos de ácidos graxos a partir da transesterificação de óleo de soja em etanol supercrítico em um processo contínuo sem catalisador. Os experimentos foram realizados em reatores tubulares (88 mL ou 13,5 mL), com temperatura entre 573 e 623 K, pressão de 7,5 a 20 MPa, razão molar óleo:etanol variando entre 1:10 e 1:40 e razão mássica de co-solvente/substratos de 0:1 para 0,5:1. Os resultados mostraram que a produção de ésteres etílicos diminuiu com a adição crescente de dióxido de carbono ao sistema. Foi observado também que o uso de um reator tubular com menor diâmetro interno pode proporcionar altas taxas de conversões alta em curtos tempos de residência.

Marulanda *et al.* (2010) estudaram a rota metílica de transesterificação supercrítica contínua de gordura de frango em um reator tubular de 8 metros de comprimento. Foram testadas várias temperaturas (350; 375 e 400 °C), pressões (100, 200 e 300 bar), razões molares metanol/gordura de frango (3:1 a 12:1) e tempos de residência (3 a 10 min). Os melhores resultados experimentais para a conversão dos triglicerídeos e da decomposição do glicerol foram obtidos sob as seguintes condições: 400 °C, 300 bar, razão molar triglicérides: metanol igual a 1:9 e tempo de residência igual a 6 minutos. Rodrigues *et al.* (2010) implementaram o processo de produção contínua de biodiesel de óleo de girassol por transesterificação metílica com adição de

óxido de carbono supercrítico e lipoenzimas. Os autores obtiveram taxa de rendimento de 98% em um reator enzimático tubular de aço inoxidável nas condições operacionais de 20 MPa de pressão, 40 °C de temperatura, tempo de residência de 20 segundos e razão molar óleo:metanol de 1:24.

Silva *et al.* (2010) compararam a transesterificação de óleo de soja em etanol supercrítico em dois tipos de reatores (um reator microtubo de 0,76 mm de diâmetro interno e um reator tubular de 3,2 mm de diâmetro interno) em processos livres de catalisador. Os resultados mostraram que a produção de ésteres etílicos obtidos no reator microtubo (faixa de temperatura de 523 K a 598 K, pressão de 10 MPa a 20 MPa, variando a razão molar de óleo:etanol de 1:10 a 1:40) foram superiores aos obtidos no reator tubular, possivelmente devido à melhores condições de transferência de massa dentro do reator de microtubo. Os autores também avaliaram os efeitos da adição de dióxido de carbono como co-solvente no reator microtubo e observaram que a proposta não afetou significativamente a produção de ésteres etílicos dentro dos intervalos variáveis experimentais investigadas.

Trentin *et al.* (2011a) avaliaram a produção de biodiesel a partir de óleo de soja em etanol supercrítico em um reator de microtubo com capacidade de aproximadamente 37,9 mL e diâmetro interno de 0,775 mm. Os autores estudaram o processo livre de catalisador e utilizaram dióxido de carbono como co-solvente. Foi observado que a produção de ésteres etílicos aumentou com a adição de dióxido de carbono de forma que o melhor rendimento observado se deu nas condições de 598 K de temperatura, 20 MPa de pressão, razão molar de óleo:etanol de 1:20 e razão mássica de substrato:CO₂ de 0,2:1.

2.4 REDES NEURAIS ARTIFICIAIS

Segundo Haykin (2001), uma rede neural artificial é um processador paralelamente constituído por unidades de processamento simples (neurônios), que tem a propensão natural para armazenar conhecimento experimental e torná-lo

disponível para o uso. A rede neural artificial se assemelha ao cérebro em dois aspectos: (a) o conhecimento é adquirido pela rede a partir de seu ambiente através de um processo de aprendizagem e (b) forças de conexão entre neurônios, conhecidas como pesos sinápticos, são utilizadas para armazenar o conhecimento adquirido.

Redes neurais artificiais vêm sendo aplicadas com sucesso em vários campos da matemática, engenharia, medicina, economia, meteorologia, psicologia, neurologia e muitos outros. Especificamente no campo de controle de processo, as redes neurais são utilizadas, pois são capazes de construir modelos preditivos do processo através de dados multidimensionais coletados rotineiramente a partir de sensores (KALOGIROU, 2001).

O uso de redes neurais oferece as seguintes propriedades úteis e capacidades (HAYKIN, 2001): (a) não-linearidade, (b) mapeamento de entrada-saída, (c) adaptabilidade, (d) resposta a evidências, (e) tolerância a falhas, (f) implementação em *VLSI* (*very-large-scale-integration*), (g) uniformidade de análise e projeto e (h) analogia neurobiológica.

A principal desvantagem das redes neurais decorre da necessidade de fornecer um conjunto adequado de dados experimentais para o treinamento (aprendizagem) da rede (BISHOP, 1994).

Na forma simples de uma rede neural artificial, cada neurônio é conectado a outros neurônios de uma camada anterior através de pesos. O neurônio recebe a informação dos outros neurônios da camada anterior através de suas conexões de entrada. Primeiramente, estas informações são somadas de maneira ponderada pelos pesos associados às conexões e então, o resultado é passado através de uma função de ativação para o próximo neurônio. Além disso, cada neurônio (com exceção das unidades da camada de entrada) possui um “bias” que pode ser interpretado como um peso aplicado a uma pseudo-entrada de valor igual a 1 (KALOGIROU, 2003).

Na Figura 2.3 está ilustrado o modelo de um neurônio, que forma a base para o projeto de redes neurais artificiais.

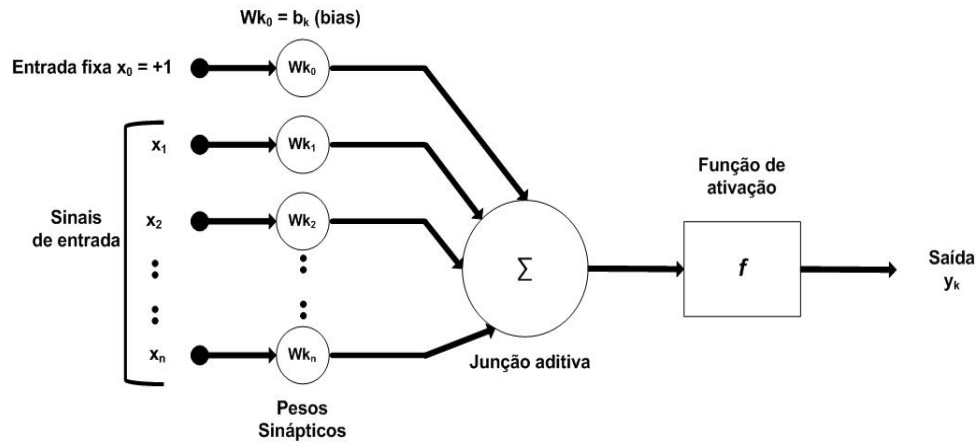


Figura 2.3 - Modelo de um neurônio.
Fonte: Adaptado de Haykin (2001).

Como pode ser observado na Figura 2.3, o neurônio é formado por três elementos básicos (HAYKIN, 2001): (a) um conjunto de sinapses (ou elos de conexão), que são as ligações entre os neurônios, cada uma caracterizada por um valor (peso) que representa a sua força; (b) um somador, que soma os sinais de entrada, ponderados pelas respectivas sinapses do neurônio, constituindo um combinador linear e (c) uma função de ativação (ou função de transferência), a qual é uma função matemática que, aplicada à combinação linear entre as variáveis de entrada e pesos que chegam a determinado neurônio, calcula o valor de saída.

A função de ativação define a saída de um neurônio em termos do campo do local induzido. São quatro os tipos de funções de ativação mais utilizadas: função linear, função rampa, função degrau (*step*) e a função sigmoidal. A função sigmóide é a forma mais comum de função de ativação utilizada na construção de redes neurais artificiais, entre as funções de ativação sigmóides estão a função logística e a função tangente hiperbólica. (HAYKIN, 2001; BRAGA *et al.* 1998; CORAZZA, 2004).

De acordo com Corazza (2004), as redes neurais artificiais podem ser representadas pelas equações 1 e 2:

$$y_k = f\left(\sum_i^n x_i \cdot w_{ik}^h + b_k\right) \quad (1)$$

$$Z_p = f \left(\sum_j^m y_k \cdot w_{kp}^o + b_p \right) \quad (2)$$

onde:

y = saída dos neurônios da camada interna;

x = entrada da rede neural;

Z = saída da rede neural;

b = “bias”;

w^h = peso da conexão para a camada interna;

w^o = peso da conexão para a camada de saída;

f = função de ativação;

n = número de entradas;

m = número de unidades internas.

Em geral, alguns parâmetros fazem parte da definição da arquitetura da rede neural artificial, a saber: (a) número de camadas internas, (b) número de neurônios em cada camada, (c) tipo de conexão entre os neurônios e (d) topologia da rede. Das classes de redes neurais artificiais, as redes perceptrons de múltiplas camadas (no inglês, MLP) e as redes recorrentes merecem destaque. As redes MLP são usadas em problemas não lineares; desta forma, têm sido aplicadas na resolução de problemas complexos e, conseqüentemente, são as mais utilizadas (BRAGA *et al.*1998).

A utilização de uma rede neural artificial na solução de um problema requer, inicialmente, uma etapa de treinamento (ou a aprendizagem) da rede. Nesta fase, a rede extrai informações relevantes dos padrões de informação apresentados e cria uma representação própria do problema. Há um processo iterativo de ajuste dos parâmetros da rede (pesos das conexões entre os neurônios) que guardam o conhecimento adquirido pela rede do ambiente em que está operando (BRAGA *et al.*1998).

De acordo com Khosrowshahi (2011), existem dois principais métodos de treinamento de redes neurais artificiais: (a) treinamento supervisionado (ou associativo), no qual a rede neural é treinada por um “professor” que fornece os dados de entrada corretamente rotulados e os relaciona com as saídas padrões, e (b) treinamento não-supervisionado (ou auto-organização), no qual a unidade de saída é treinada para

responder aos aglomerados de padrões contidos nos dados de entrada. Enquanto os métodos de aprendizagem supervisionada contam com iteração, a fim de minimizar o erro ou a função objetivo, os métodos não-supervisionados adotam uma abordagem analítica para determinação dos parâmetros (pesos) da rede.

No treinamento supervisionado, há uma resposta desejada para cada padrão de entrada. Durante o processo de treinamento, a saída atual (y) gerada pela rede neural pode não ser igual à saída desejada (d), desta forma, o sinal ($d - y$) é usado para modificar as conexões entre os pesos e reduzir gradativamente o erro. Este é o princípio de aprendizado por correção dos erros (JAIN e MAO, 1996).

Na prática, métodos numéricos são requeridos para minimizar esses erros, ou seja, minimizar a função objetivo e, para tanto, técnicas como *backpropagation*, algoritmos evolutivos (como algoritmos genéticos, *Simulated Annealing* e *Differential Evolution*), algoritmos quasi-Newton podem ser implementadas (CHENG e TITTERINGTON, 1994).

Os modelos de rede neural artificial operam como um modelo “caixa preta”, assim não requerem informações detalhadas sobre o sistema. Em vez disto, tais modelos aprendem a relação entre os parâmetros de entrada, os parâmetros controlados e as variáveis não controladas através do estudo de dados previamente gravados, semelhante ao comportamento de uma regressão linear (KALOGIROU, 2003).

Eyng *et al.* (2009) utilizaram um controlador não linear, baseado em um modelo de redes neurais para controlar o processo de recuperação de etanol perdido por evaporação durante o processo de fermentação da cana-de-açúcar, o que é conseguido por uso de uma coluna de absorção. Foram feitas simulações adicionando-se um sinal de ruído à medida de concentração de etanol na fase gasosa. Os resultados demonstraram que o controlador baseado em redes neurais artificiais é uma ferramenta robusta e confiável no controle de uma coluna de absorção.

Ko e Shang (2011) utilizaram redes neurais artificiais para modelar uniformidades de partículas de minério com o objetivo de aperfeiçoar e controlar o processo industrial de mineração. Os autores observaram que os modelos neurais podem servir como um

sensor e desta forma, podem ser uma importante ferramenta para o controle da indústria de mineração.

Em relação à produção e características de biodiesel, Balabin *et al.* (2011) compararam diferentes métodos, incluindo redes neurais artificiais, para predição de propriedades de biodiesel metílico (densidade, viscosidade, porcentagem de água e conteúdo de metanol), a fim de reduzir a complexibilidade do método utilizado para medição de tais propriedades (Espectroscopia do Infravermelho Próximo). Os autores verificaram que a abordagem por redes neurais artificiais foi superior aos demais métodos testados.

Em outro estudo, Baroutian *et al.* (2008) utilizaram redes neurais artificiais para a predição da densidade de biodiesel metílico de óleo de palma. Foi utilizada uma rede MLP com um neurônio na camada de entrada (temperatura), sete neurônios em uma única camada oculta e um neurônio na camada de saída (densidade). Foi observada uma boa combinação entre os dados medidos e os dados preditos pela rede neural artificial, o que mostra que redes neurais artificiais podem ser modelos poderosos de predição da densidade de biodiesel de óleo de palma.

2.5 FILTRO DE KALMAN

O Filtro de Kalman é um algoritmo recursivo simples de processamento de dados, capaz de processar todos os dados disponíveis de medida (de um determinado processo) fornecidos a ele, independentemente da sua precisão, e estimar um valor atual para as variáveis de interesse, de maneira que o erro seja minimizado estocasticamente (KALMAN, 1960).

Neste sentido, assume-se que um processo randômico a ser estimado é governado pela equação

$$x_{k+1} = \phi_k x_k + w_k \quad (3)$$

e a medida observada do processo em acordo com uma relação linear com o vetor de estado pode ser representada por

$$\mathbf{z}_k = \mathbf{H}_k \mathbf{x}_k + \mathbf{v}_k \quad (4)$$

onde

\mathbf{x}_k = vetor das variáveis de estado no tempo t_k ;

\mathbf{x}_{k+1} = vetor das variáveis de estado relacionado com o estado em um tempo posterior t_{k+1} ;

ϕ_k = matriz que relaciona \mathbf{x}_k com \mathbf{x}_{k+1} ;

\mathbf{w}_k = variável randômica que representa o ruído do processo;

\mathbf{z}_k = vetor das variáveis medidas no tempo t_k ;

\mathbf{H}_k = matriz das conexões sem ruído entre o vetor de medida e o vetor de estado no tempo t_k e

\mathbf{v}_k = variável randômica que representa o ruído da medida.

O Filtro de Kalman é definido pelo conjunto de equações (5), (6), (7), (8) e (9). Tais equações são divididas em dois grupos, a saber: (a) equações de predição, conforme as equações (5) e (6), responsáveis por projetar à frente do tempo o estado atual e (b) equações de correção, conforme as equações (7), (8) e (9), responsáveis por incorporar a informação das equações de predição e obter uma estimativa aperfeiçoada do estado do processo (WELCH e BISHOP, 2001).

$$\hat{\mathbf{x}}_{k+1}^- = \phi_k \hat{\mathbf{x}}_k + \Gamma_k \mathbf{u}_k \quad (5)$$

$$\mathbf{P}_{k+1}^- = \phi_k \mathbf{P}_k \phi_k^T + \mathbf{Q}_k \quad (6)$$

$$\mathbf{K}_k = \frac{\mathbf{P}_k^- \mathbf{H}_k^T}{(\mathbf{H}_k \mathbf{P}_k^- \mathbf{H}_k^T + \mathbf{R}_k)} \quad (7)$$

$$\hat{\mathbf{x}}_k = \hat{\mathbf{x}}_k^- + \mathbf{K}_k (\mathbf{z}_k - \mathbf{H}_k \hat{\mathbf{x}}_k^-) \quad (8)$$

$$\mathbf{P}_k = (\mathbf{I} - \mathbf{K}_k \mathbf{H}_k) \mathbf{P}_k^- \quad (9)$$

onde

$\hat{\mathbf{x}}_k^-$ = estimativa das variáveis de estado no instante k ;

$\hat{\mathbf{x}}_k$ = estimativa atualizada das variáveis de estado no instante k ;

$\mathbf{\Gamma}$ = matriz que pondera as variáveis de entrada às variáveis de estado;

\mathbf{u}_k = variáveis de entrada no instante k ;

$\hat{\mathbf{x}}_{k+1}^-$ = estimativa das variáveis de estado no instante $k + 1$;

\mathbf{P}_k^- = matriz de covariância do erro no instante k ;

\mathbf{P}_{k+1}^- = matriz de covariância do erro no instante $k + 1$;

\mathbf{H}_k^T = matriz transposta das conexões sem ruído entre o vetor de medida e o vetor de estado no tempo t_k ;

\mathbf{R}_k = matriz de covariância associada ao ruído da medida;

\mathbf{I} = matriz Identidade;

\mathbf{K}_k = matriz do Ganho de Kalman;

\mathbf{P}_k = matriz de covariância do erro associada com o estado ótimo e

\mathbf{Q}_k = matriz de covariância associada ao ruído do processo.

Segundo Maybeck (1979), a equação referente à matriz do ganho de Kalman, definida pela equação (7), é obtida pela minimização do erro de covariância no instante *a posteriori*. Assim, quando o erro da covariância da medida, \mathbf{R} , se aproxima de zero, a ponderação da matriz do ganho de Kalman, \mathbf{K} , aumenta, isto é

$$\lim_{P_k \rightarrow 0} K_k = H^{-1}$$

Por outro lado, quando a covariância do erro *a priori*, P_k^- , se aproxima de zero, a ponderação da matriz do ganho de Kalman, K , diminui, ou seja

$$\lim_{P_k^- \rightarrow 0} K_k = 0$$

As equações (5) a (9) dizem respeito à estimação de estado de processos governados por equações estocásticas lineares, além disto, assume-se que o ruído do processo é conhecido. Em função destas limitações, mudanças na estrutura do Filtro de Kalman vêm sendo propostas na literatura como o Filtro de Kalman Estendido (FKE) muito utilizado para a estimação de estado de processos não-lineares, originalmente proposto por Schmidt (1981) e o Filtro de Kalman *Unscented* (FKU), proposto por Julier e Uhlmann (1997), como uma alternativa de superar alguns problemas oferecidos pelo FKE como dificuldades de implementação e divergência de resultados (BITENCOURT, 2003).

Desde a sua criação, a aplicação do Filtro de Kalman e suas variações têm sido relatadas por diversos autores, em variados processos. Na Engenharia Química pode-se citar a estimação da temperatura de um trocador de calor em contra corrente de duplo tubo (ZAPATA *et al.*, 2009), estimação do coeficiente de uma reação autocatalítica (KIM *et al.*, 2012) e a estimação de substratos biodegradáveis em um processo de lodo ativado (HEDEGARD e WIK, 2011), que serão melhor discutidas na seção 2.7.

2.6 ALGORITMOS ESTOCÁSTICOS

De modo geral, os problemas de engenharia são complexos, não-lineares, apresentam difíceis representação e derivação e necessitam de métodos numéricos

para a obtenção de suas soluções. Por este fato, as ferramentas de programação não-lineares estocásticas apresentam maior competência para a otimização destes problemas (ÁVILA, 2002).

Para superar a aptidão de encontrar um mínimo local, freqüentemente associada aos algoritmos tradicionais de otimização, a ideia de uma busca de caráter mais global é a parte central dos métodos metaheurísticos estocásticos. Estes métodos aceitam uma degradação temporária da situação, durante a mudança na configuração atual. Consequentemente é possível ser retirado da “armadilha” que representa o mínimo local e explorar outros “vales” mais promissores (DRÉO *et al.*, 2006).

Segundo Ávila (2002), as estratégias estocásticas apresentam simples implementação e fácil entendimento, além de utilizarem um conjunto de ações que buscam o ótimo de maneira “aleatória orientada”, sem necessitar de qualquer informação da derivada ou sobre o comportamento do problema.

Uma característica interessante de alguns algoritmos estocásticos de otimização é o fato de serem inspirados em analogias com a física (*Simulated Annealing*), biologia (Algoritmo Genético) e etologia (Colônia de formigas) (DRÉO *et al.*, 2006).

Estes algoritmos se tornaram populares à medida que ocorreu a evolução dos computadores, pois para que o método explore devidamente todo o universo de busca onde está contida a solução ótima o mesmo exige muitas análises do problema (ÁVILA, 2002).

Neste item é apresentada uma breve revisão sobre os algoritmos estocásticos utilizados neste trabalho.

2.6.1 *Simulated Annealing*

A técnica de *Annealing* ou Recozimento é utilizada por metalúrgicos para obter um estado sólido bem ordenado com energia global mínima. Esta técnica consiste em manejar o material em alta temperatura e depois reduzir esta temperatura lentamente, como um oposto à técnica de têmpera (DRÉO *et al.*, 2006, HAJEK, 1985).

Através da simulação deste processo, soluções próximas ao mínimo global da função objetivo podem ser encontradas. Desta forma, no método de *Simulated Annealing* (SA) a função objetivo do problema, de maneira similar à energia do material, é minimizada, com a ajuda da introdução de uma temperatura fictícia, que, neste caso é um simples parâmetro controlável do algoritmo (DRÉO *et al.*, 2006, HAJEK, 1985).

Assim, os diferentes estados (configurações) do metal correspondem às diferentes soluções viáveis de um problema de otimização combinatória, e a energia do sistema corresponde à função objetivo a ser minimizada de modo que as mudanças nas variáveis otimizadas é realizada de maneira randômica (CORAZZA, 2004; YAMAMOTO, 2004).

Na Tabela 2.6 está apresentada a analogia entre o processo físico de *annealing* e o processo de otimização.

Tabela 2.6 - Relações entre o processo físico de *annealing* e o processo de otimização funcional.

Processo Físico	Processo de Otimização
Estado	Solução
Energia	Função Objetivo
Estado de Transição	Soluções Vizinhas
Temperatura	Parâmetro de Controle
Ponto de Congelamento	Solução Heurística

Fonte: Yamamoto (2004).

A técnica de *Simulated Annealing* explora o algoritmo de Metropolis (METROPOLIS *et al.*, 1953) que, por sua vez, simula o comportamento de um sistema termodinâmico, em uma dada temperatura, à procura do equilíbrio térmico. Em um trabalho pioneiro, Kirkpatrick *et al.* (1983) introduziram o método de SA para a otimização de um problema discreto. (DRÉO *et al.*, 2006, YAMAMOTO, 2004).

A Figura 2.4 representa um algoritmo da técnica de *Simulated Annealing*. O algoritmo é baseado em resultados da física estatística: quando o equilíbrio termodinâmico é atingido a uma dada temperatura, a probabilidade de um sistema

físico ter uma dada energia E é proporcional à constante de Boltzmann, de forma que

$\frac{e^{-E/k_B T}}$, onde k_B denota a constante de Boltzmann (DRÉO *et al.*, 2006).

Assim, a distribuição de energia do estado é a distribuição de Boltzmann na temperatura considerada. O sistema é submetido a uma modificação elementar na temperatura; se esta transformação causar um decréscimo da função objetivo (energia)

do sistema, ela é aceita, caso contrário ela é aceita com probabilidade $e^{\frac{-\Delta E}{T}}$ (DRÉO *et al.*, 2006).

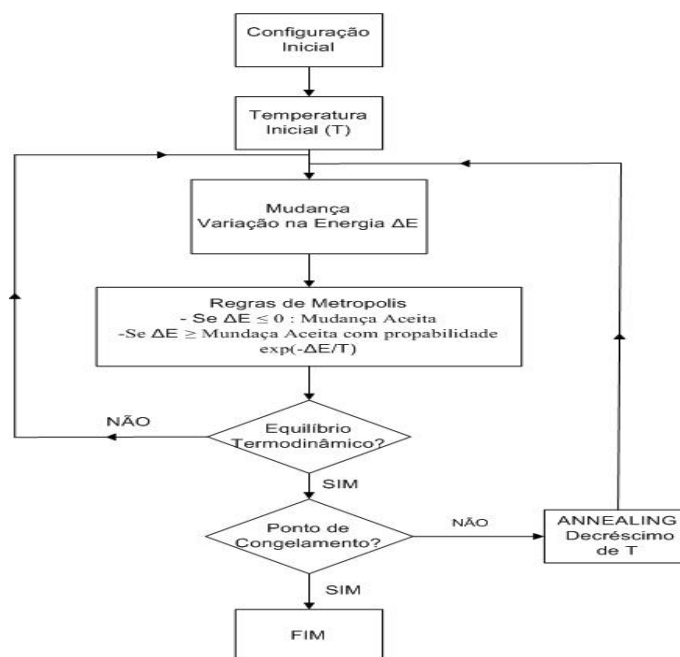


Figura 2.4 - Fluxograma do algoritmo Simulated Annealing.

Fonte: Adaptado de Dréo *et al.* (2006)

Em altas temperaturas a maioria dos movimentos é aceita, enquanto que em baixas temperaturas, a maioria dos movimentos crescentes de energia é recusada. Em temperaturas intermediárias o algoritmo autoriza as transformações que degradam a função objetivo, o que leva o sistema a escapar do mínimo local. O processo é encerrado quando o sistema está “solidificado”, ou seja, a temperatura atingiu o valor zero ou há muitos movimentos causando aumento da energia, aceitos durante a etapa (DRÉO *et al.*, 2006).

Desde a sua descoberta, o método de *Simulated Annealing* provou sua eficiência em vários campos, como o *design* de circuitos eletrônicos, o processamento de imagens, até a organização da rede de processamento de dados da loteria Francesa (DRÉO *et al.*, 2006).

Na Engenharia Química são abundantes os trabalhos que envolvem o uso do algoritmo *Simulated Annealing*. Pode-se citar o ajuste de parâmetros do modelo UNIQUAC para o equilíbrio de fase de biodiesel (ROSSI *et al.*, 2011), o ajuste de parâmetros de um modelo cinético proposto para a oxidação úmida de fenol em um reator *trickle-bed* (EFTAXIAS *et al.*, 2001), a melhoria da otimização em processos de transferência de calor (WANG *et al.*, 2011), entre outros.

As desvantagens do método de *Simulated Annealing* se devem aos ajustes, como o gerenciamento do decréscimo de temperatura e ao tempo computacional (que pode se tornar significativo). Por outro lado, este método tem as vantagens de ser flexível no que se diz respeito às evoluções do problema e de fácil implementação (DRÉO *et al.*, 2006).

2.6.2 Differential Evolution

O *Differential Evolution* (DE) é um método estocástico de busca direta da solução ótima global em problemas de otimização. Ele se assemelha à estrutura de um algoritmo evolutivo, porém com a diferença da geração de novas soluções candidatas e pelo uso de um esquema rígido de seleção do menor valor para a função objetivo (STORN, 1996; VESTERSTRAM E THOMSEN, 2004).

O método gera aleatoriamente uma população com quantidade pré-definida de vetores (NP) cujo cada indivíduo (vetor) da população representa um ponto de busca no espaço das possíveis soluções para um determinado problema. Como regra, supõe-se uma distribuição de probabilidade uniforme para todas as decisões aleatórias (BERGAMASCHI e BONFIM, 2010; STORN e PRICE, 1997).

No estágio seguinte – mutação – o algoritmo modifica os vetores da população inicial e gera novos vetores de parâmetros. Os novos vetores (vetores mutação) correspondem à adição da diferença ponderada entre dois vetores aleatórios da população inicial a um terceiro vetor também escolhido aleatoriamente (STORN e PRICE, 1997).

Os parâmetros dos vetores mutação são então misturados aos parâmetros do vetor alvo pré-determinado, de forma que um novo vetor é gerado, o vetor experimental. Este é o estágio de cruzamento. Se o vetor experimental produzir um menor valor da função objetivo, ele substitui o vetor alvo na geração que se segue, caso contrário ele é mantido. A este estágio dá-se o nome de seleção (STORN e PRICE, 1997).

Na Figura 2.5 está apresentado, de forma mais específica, o algoritmo básico do DE. Na etapa de Inicialização dos vetores, G se refere à geração. Na etapa de mutação $r1$, $r2$ e $r3$ os são índices selecionados randomicamente e $F \in [0,2]$ é um fator real e constante que controla a amplificação da variação diferencial de $(x_{r2,G} - x_{r3,G})$. Na etapa de cruzamento, $\text{randb}(j)$ é a j -ésima avaliação de um, CR é a constante de cruzamento $\in [0,1]$ que deve ser selecionada pelo usuário, $\text{rnbr}(i)$ é um índice selecionado randomicamente $\in 1,2,\dots,D$ que assegura que $u_{i,G+1}$ receba pelo menos um parâmetro de $v_{i,G+1}$

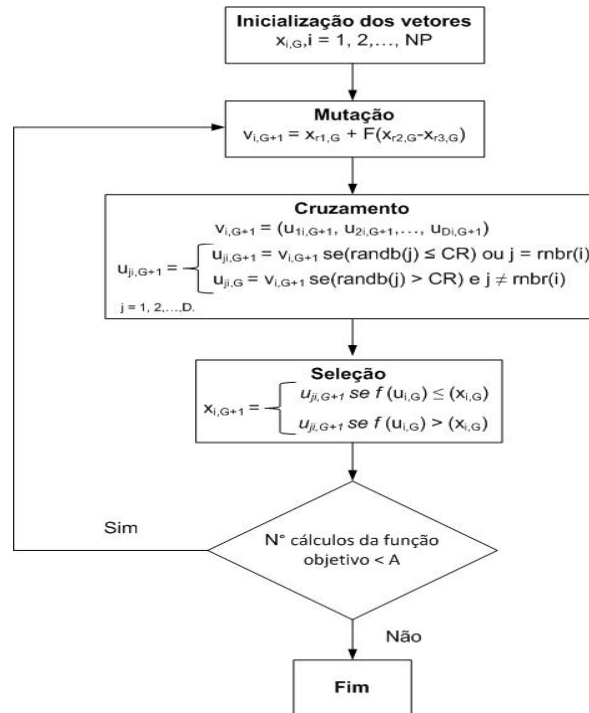


Figura 2.5 - Algoritmo básico do *Differential Evolution*, onde A é igual a um número pré definido de avaliações da função objetivo.

Fonte: Adaptado de Das e Suganthan (2011) e Storn e Price (1997).

2.7 SENSORES VIRTUAIS

Algumas vezes, a medição em tempo real de algumas variáveis importantes ao controle de certos processos industriais pode ser inexecuível. Isto se deve a razões como o fato de (a) o sensor adequado não existir ou ser demasiadamente caro e (b) o sensor ser lento ou inexato para a aplicação específica. Para estes processos, pode-se implementar um sensor virtual (*soft-sensor*) para estimar a variável da planta difícil de ser medida (LOTUFO e GARCIA, 2008).

O termo sensor virtual é usado como referência ao estimador de uma ou mais variáveis de estado de um determinado sistema e pode ser explicado como uma associação de um ou mais sensores físicos, que permite medidas *online* de algumas variáveis de processo, com um algoritmo de estimação para fornecer estimativas *online* das variáveis não-medidas e parâmetros do modelo (GUILHERME, 2006; CORAZZA, 2004).

Segundo James *et al.* (2000) os sensores podem ser divididos em três classes de acordo com os modelos empregados: (a) sensores baseados em modelagem caixa branca, obtida através de equações que descrevem a física do processo, como balanços de massa e energia; (b) sensores baseados em modelagem caixa preta, obtida por uma abordagem de identificação estatística, e métodos de inteligência artificial e (c) sensores baseados em modelos híbridos, uma combinação das classes descritas anteriormente.

Riviera *et al.* (2009) desenvolveram um sensor virtual baseado em redes neurais MLP para o monitoramento da concentração de biomassa, etanol e substrato durante a produção de bioetanol. Observou-se que o sistema de monitoramento pode contribuir para a implementação de estratégias avançadas de otimização e de controle para alcançar um maior desempenho operacional.

Mohler *et al.* (2010) desenvolveram sensores virtuais, baseados em redes neurais MLP para estimar o ponto final de destilação do óleo diesel bruto. Foi observado que os sensores virtuais satisfizeram o objetivo proposto e, portanto, podem ser usados para a estimação contínua de propriedades de óleo diesel como densidade, viscosidade, ponto de ignição, tendência à corrosão, entre outras.

Valdan *et al.* (2011) desenvolveram um sensor virtual baseado em redes MLP para prever a concentração da emissão de gases resultantes da combustão de misturas de biodiesel/diesel em uma caldeira; observaram que a aplicação do sensor virtual é eficiente para processo de monitoramento e pode ser implementada nas estratégias de controle e otimização do processo.

Gonzaga *et al.* (2009) desenvolveram um sensor virtual baseado em redes neurais para a predição da viscosidade do polietileno tereftalato (PET) durante o processo de polimerização. Foi demonstrado que o sensor virtual pode inferir corretamente a viscosidade do PET usando variáveis do processo que podem ser facilmente medidas.

Hedegard e Wik (2011) desenvolveram um sensor virtual baseado em Filtro de Kalman Estendido (FKE) para a estimativa *online* de substratos biodegradáveis em um processo de lodo ativado. O estimador usou padrões de medições como concentração

de oxigênio e fluxos de água e ar e se mostrou como uma alternativa robusta contra erros de parâmetro e de medição de ruído.

Kim *et al.* (2012) propuseram um algoritmo baseado no Filtro de Kalman Estendido (FKE) para a estimação do coeficiente de uma reação autocatalítica. Segundo os autores o algoritmo proposto é eficiente e pode ser aplicado para a estimação de coeficientes de reação dependentes do tempo, mesmo quando há uma descontinuidade no tempo.

Zapata *et al.* (2009) aplicaram o Filtro de Kalman para a estimação da temperatura de um trocador de calor em contra corrente de duplo tubo. Os autores observaram que a aplicação deste método é uma alternativa rápida e com baixo erro para a estimação da variável de estado do sistema.

Zhang e Su (2002) desenvolveram um estimador de estado baseado em Filtro de Kalman Estendido em conjunto com um modelo cinético não-linear para a estimação do conteúdo intracelular de fosfato em uma planta de cultura de *Anchusa officinalis* em batelada, a partir da medição *online* da taxa de oxigênio. Os autores observaram que o algoritmo FKE, em conjunto com o modelo, foi capaz de prever com acurácia a variável desejada, além de ser um meio promissor e muito estável para a medição deste parâmetro.

No que tange a aplicações de modelos matemáticos para a predição de concentração na produção de biodiesel, foram encontradas referências apenas a trabalhos que propõem modelos cinéticos, em condições experimentais do processo específicas, porém sem considerar a influência de variáveis de controle do processo.

O primeiro trabalho reportado na literatura foi realizado por Freedman *et al.* (1986) que deram início às pesquisas de cinética química de produção de biodiesel a partir do estudo da transesterificação de óleo de soja. Os autores propuseram o então conhecido modelo cinético, em que uma molécula de triglicerídeo reage com três moléculas de álcool para formar três moléculas de ésteres de ácido graxo e uma de glicerol.

Neste sentido, estudos da cinética de transesterificação de óleos vegetais têm sido reportados na literatura com o objetivo de investigar o efeito de alguns fatores (tipo de álcool, razão molar óleo:álcool, tipo e quantidade de catalisador, temperatura da

reação, entre outros) na reação de transesterificação. Estes estudos abordam diferentes tipos de reatores (principalmente batelada), matérias primas (óleo de soja, girassol, pinhão manso, mamona, palma) e condições operacionais (RAMEZANI *et al.*, 2010; BRUSAMARELO *et al.*, 2010, VUJICIC *et al.*, 2010; JAIN e SHARMA, 2010; MARCHETTI *et al.* 2010; DARNOKO e CHERYAN, 2000).

No caso de transesterificação supercrítica, o primeiro estudo cinético foi proposto por Kusdiana e Saka (2001b). Os autores definiram um modelo matemático simples, para cinética da transesterificação do óleo de canola em metanol supercrítico e subcrítico em um reator tipo banho-maria. O modelo proposto pelos autores assume uma reação de primeira ordem em função da concentração de triglicerídeos e temperatura da reação.

He *et al.* (2007b) investigaram os efeitos da temperatura e pressão na cinética de transesterificação em batelada de óleo de soja em metanol supercrítico sem o uso de catalisador. Os autores usaram como base o modelo proposto por Kusdiana e Saka (2001b) e definiram uma relação entre a taxa, a temperatura e a pressão da reação.

Silva *et al.* (2007) propuseram um modelo cinético de primeira ordem para representar os dados experimentais da produção contínua de biodiesel de óleo de soja em um reator tubular com etanol sub e supercrítico. Foi avaliada a influência da temperatura, pressão, tempo de reação e razão molar óleo:etanol. A maior conversão (80%) foi encontrada em 623 K, 20 MPa, razão molar óleo:etanol, de 1:40 e 15 minutos de reação. Segundo os autores houve um bom acordo entre os dados experimentais e os valores calculados.

Trentin *et al.* (2011b) estudaram o efeito da adição de co-solvente (CO_2), da temperatura, da pressão e da razão molar óleo:etanol em uma reação de transesterificação supercrítica contínua de óleo de soja em etanol em um reator de microtubo. A reação estudada apresentou melhor rendimento em 598 K, 20 MPa, razão molar óleo:etanol de 1:20 e razão molar substrato: CO_2 de 0,2:1. Os autores propuseram um modelo cinético semi-empírico com o objetivo de representar os dados experimentais e afirmaram que o modelo proposto se ajusta satisfatoriamente aos resultados encontrados.

É importante destacar o fato de os modelos cinéticos propostos pelos autores acima citados não serem capazes de proporcionar um ajuste de caráter global às diversas condições experimentais de transesterificação de biodiesel já que apresentam a dependência das variáveis de processo em uma condição específica.

2.8 CONSIDERAÇÕES SOBRE O ESTADO DA ARTE

O objetivo da revisão bibliográfica apresentada neste capítulo foi descrever o estado da arte dos assuntos que compreendem este trabalho, ou seja, diferentes processos tecnológicos de produção de biodiesel, redes neurais artificiais e Filtro de Kalman, algoritmos estocásticos e sensores virtuais.

No que diz respeito aos processos tecnológicos de produção de biodiesel, pode-se afirmar que a implementação de condições de altas pressões e temperaturas ao processo confere vantagens, como baixos tempo de reação, não utilização de catalisadores, altos rendimentos e fácil separação dos produtos da reação. No entanto, a viabilidade deste processo em modo contínuo está atrelada ao desenvolvimento de ferramentas para a correta supervisão e controle. Mais especificamente, faz-se necessário o conhecimento atual da concentração de ésteres de ácidos graxos no produto da reação. Tal fato é inexecutável já que a medição da concentração de ésteres no produto da reação de transesterificação é conseguida por técnicas cromatográficas, que por sua vez, demandam tempo.

Constatou-se na literatura que problemas similares a este, isto é, necessidade do conhecimento atual de variáveis difíceis de serem medidas para a efetivação do controle do processo, vêm sendo amenizados com o desenvolvimento e uso de estimadores de estado. Quando estes estimadores utilizam variáveis de entrada medidas experimentalmente eles podem ser chamados de sensores virtuais e podem servir como uma importante ferramenta para o controle de processos como a transesterificação contínua em reator tubular a altas pressões e temperaturas.

Assim, considerando os estudos realizados, a ausência de referências ao desenvolvimento de sensores virtuais para reatores contínuos de transesterificação de biodiesel etílico em reator tubular, bem como a importância de um sensor virtual como uma possível ferramenta para o controle deste processo, o presente trabalho se voltou para este ponto de interesse.

3 DESENVOLVIMENTO DO SENSOR VIRTUAL

Neste capítulo é apresentado o processo de desenvolvimento dos sensores virtuais ou estimadores de estado. São também abordadas a procedência dos dados e a estrutura dos sensores virtuais desenvolvidos.

3.1 PROCEDÊNCIA DOS DADOS

Os dados experimentais utilizados para o desenvolvimento do Sensor Virtual (treinamento e validação da rede neural) foram obtidos dos trabalhos de Silva (2007), Vieitez *et al.* (2008, 2009). No trabalho destes autores foram conduzidas reações de transesterificação de óleo de soja com álcool etílico em um reator tubular, em aparato experimental conforme mostrado na Figura 3.1, em várias condições de pressão, temperatura, razão molar óleo:etanol e vazão de alimentação.

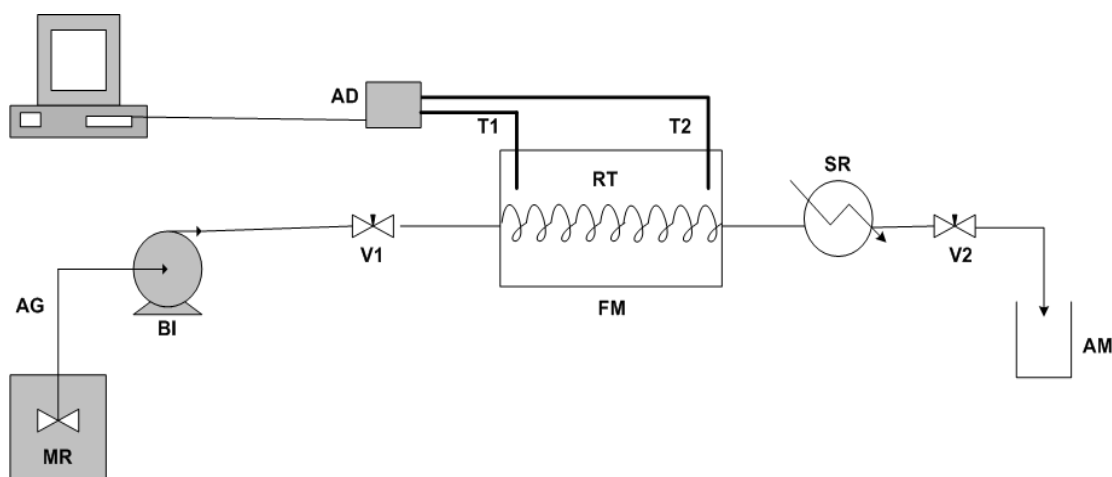


Figura 3.1 - Representação esquemática da unidade experimental. Onde V1 e V2 são Válvulas de Via Única, BI é a Bomba de alta pressão de líquidos Mistura reacional (MR) constituída de óleo de soja e álcool etílico em proporções molares pré-definidas, AG é o Agitador mecânico, RT é o Reator tubular em aço inox 316 acoplado a forno (FM), SR é o Sistema de resfriamento, T1 e T2 são Termopares, AM é a amostragem e AD é um sistema de aquisição de dados.

Fonte: Silva (2009).

Silva (2007) estudou a produção de biodiesel etílico de soja através da transesterificação contínua não catalítica. Em seu estudo foram realizados testes variando a temperatura (200 °C a 375 °C), a pressão (7 MPa a 20 MPa), a razão molar de óleo para etanol (de 1:10 a 1:100) e o tempo de residência da mistura reacional no reator (4,8 a 52,5 minutos).

Vieitez *et al.* (2008) realizaram experimentos de transesterificação contínua de óleo de soja em etanol supercrítico. Os experimentos foram realizados a 350 °C de temperatura, 20 MPa de pressão, razão molar de óleo:etanol de 1:40 e em tempo de residência de variando de 16,8 a 52,5 minutos.

No trabalho de Vieitez *et al.* (2009) foi investigado o efeito da temperatura sobre a transesterificação etílica contínua de óleo soja, em etanol supercrítico; foram realizados experimentos a 20 MPa de pressão, razão molar de óleo:etanol 1:40, variando a temperatura de 250 a 325 °C e o tempo de residência de 16,8 a 52,5 minutos.

Desta forma, os dados experimentais utilizados totalizaram 137 pontos experimentais. Destes, cerca de 80% (111) foram separados para a estimação dos parâmetros do sensor virtual e os restantes foram separados para a validação do mesmo. As Tabelas A.1 e A.2, no Anexo A, apresentam estes conjuntos de dados.

3.2 ESTRUTURA DOS SENSORES VIRTUAIS

Neste trabalho, foram avaliadas duas estruturas para o sensor virtual, ambas desenvolvidas em linguagem Fortran. A primeira estrutura compreende uma rede neural do tipo MLP, que será denominada neste trabalho de Estimador de Estado RNA, já a segunda é baseada no Filtro de Kalman, denominada, neste trabalho, como Estimador de Estado FK.

3.2.1 Estrutura do Estimador de Estado RNA

A rede neural utilizada no sensor virtual é do tipo *Multilayer Perceptron* (MLP), com arquitetura compreendendo uma única camada interna. Segundo Wilamowski (2009), a arquitetura *Multilayer Perceptron* (MLP) é a topologia de rede neural artificial preferida pela maioria dos pesquisadores, além de ser a arquitetura mais antiga e compatível com todos os algoritmos de treinamento. Segundo Braga *et al.* (1998), o número de camadas intermediárias necessárias para a implementação de classes de funções em uma Rede Neural Artificial foi investigado e observou-se que uma única camada intermediária é suficiente para aproximar qualquer função contínua.

A função de ativação utilizada nas camadas interna e de saída compreende função tangente hiperbólica, que como função sigmóide, apresenta a vantagem de ser diferenciável e assumir uma forma anti-simétrica em relação à origem, se estendendo de -1 a +1, o que traz benefícios analíticos.

Os dados foram normalizados pela técnica de normalização de média zero ou *z-score*, ou seja, normalizados entre os limites de -1 e +1, com a média em zero. Segundo Baughman e Liu (1995) esta técnica é mais eficiente do que as demais técnicas de normalização devido às suas características: (a) com esta técnica a rede neural artificial é treinada para aprender os desvios da variável de saída em decorrente dos desvios nas variáveis de entrada; (b) ela utiliza todo o contra-domínio da função de transferência, o que garante que todas as variáveis possuam a mesma distribuição e (c) fornece significado aos valores das variáveis normalizadas: zero representa o estado normal ou médio da variável, +1 significa que a variável apresenta um nível alto e -1 significa que a variável apresenta um nível muito baixo.

As variáveis de entrada para o modelo neural foram temperatura (°C), pressão (MPa), razão molar óleo:etanol e tempo de residência da mistura no reator (minutos); a variável de saída inferida pela rede neural artificial foi a concentração (%) de éster etílico de ácido graxo (biodiesel) presente no produto final, conforme ilustrado na Figura 3.2.

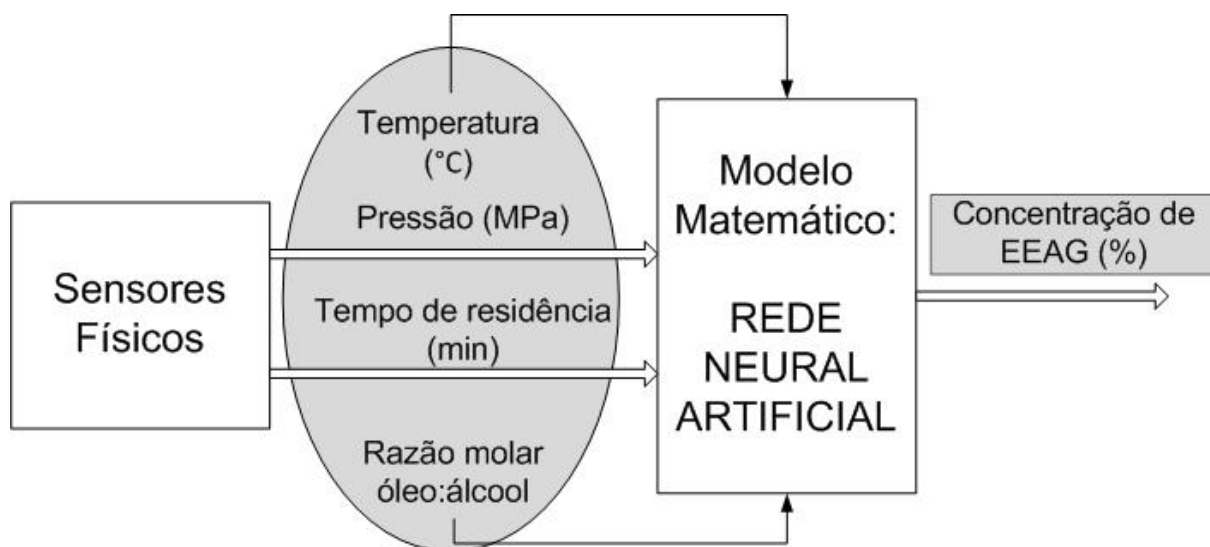


Figura 3.2 - Ilustração dos dados utilizados como variáveis de entrada no desenvolvimento do sensor virtual e da variável estimada pelo modelo neural.

Fonte: O autor (2011).

Para a definição da arquitetura da rede neural variou-se o número de unidades internas da rede de 2 a 20 unidades. Para cada valor de unidade interna foram realizados cinco treinamentos.

Os algoritmos de *Simulated Annealing* (Press *et al.* 1992) e de *Differential Evolution* (Storn e Price, 2005) foram utilizados para a minimização da função objetivo com a seguinte configuração dos parâmetros apresentadas nas Tabela 3.1 e Tabela 3.2, respectivamente.

Tabela 3.1 - Configuração dos parâmetros do SA.

Parâmetros	Configuração
α	0,98
Temperatura	1
Número máximo de avaliações da Função Objetivo	500000

Tabela 3.2 - Configuração dos parâmetros do DE.

Parâmetros	Configuração
Estratégia de mutação	$v = x_i(local) + F(\Delta(x_i(best, G), x_i(local, G))) + \Delta(x_i(r1, G), x_i(r2, G))$
F (constante de escala)	0,5
CR (constante de cruzamento)	0,8
Tamanho de população	50
Número máximo de avaliações da Função Objetivo	500000

Assim, o problema de treinamento da rede neural pode ser formulado como

minimizar

$$F = \sum_{i=1}^{n_{pto}} [(C \text{ éster predita}]_i - C \text{ éster experimental}_i)^2 \quad (10)$$

sujeita a

$$C \text{ éster predita}_i = RN(T, P, R, t, \theta) \quad (11)$$

onde

n_{pto} = número de pontos experimentais;

$C \text{ éster experimental}_i$ = concentração de éster medida experimentalmente;

$C \text{ éster predita}_i$ = concentração de éster predita pela rede neural artificial;

T = temperatura (°C);

P = pressão (MPa);

R = razão molar óleo de soja:álcool etílico;

t = tempo de residência da mistura no reator tubular (min);

θ = vetor de pesos da rede neural artificial.

3.2.2 Estrutura do Estimador de Estado FK

O Filtro de Kalman utilizado neste trabalho se baseia nas equações de predição e correção, representadas pelas equações (5) e (8), já apresentadas anteriormente na seção 2.5, respectivamente.

$$\hat{x}_{k+1}^- = \phi_k \hat{x}_k + \Gamma_k u_k \quad (5)$$

$$\hat{x}_k = \hat{x}_k^- + K_k (z_k - H_k \hat{x}_k^-) \quad (8)$$

Para este problema considerou-se duas variáveis de estado, a temperatura (T) e a concentração de biodiesel no produto final ($C_{\text{éster}}$), de forma que

$$x \in \mathbb{R}^{n_{\text{est}}} \quad (12)$$

e

$$x = \begin{bmatrix} C_{\text{éster}} \\ T \end{bmatrix} \quad (13)$$

onde n_{est} é o número de variáveis de estado.

Na equação (5) os elementos do vetor $u \in \mathbb{R}^{n_{\text{cont}}}$ foram preenchidos com os dados de pressão (P) e razão molar óleo de soja:etanol (R), assim

$$u = \begin{bmatrix} P \\ R \end{bmatrix} \quad (14)$$

Ainda para esta equação, a matriz Φ é uma matriz diagonal ($n_{est} \times n_{est}$) cujos elementos foram estimados por uma rede neural. Desta mesma forma, foram determinados os elementos da matriz Γ ($n_{est} \times n_{cont}$).

Em relação aos parâmetros da equação (8), $z \in \mathbb{R}^{n_{med}}$, neste trabalho considerou-se que a medida da temperatura estava disponível a partir de um termopar. Para simular o sinal de temperatura, foi adicionado um ruído à condição de temperatura de cada experimento com *NSR* (*noise-to-signal ratio*) de 3%. Nesta equação, a matriz de instrumentação, $H \in \mathbb{R}^{n_{med} \times n_{est}}$, é dada por

$$H = [0 \quad 1] \quad (15)$$

Ainda na equação (8), os elementos da matriz do ganho de Kalman, $K \in \mathbb{R}^{n_{est} \times n_{med}}$, foram calculados através de rede neural artificial, de forma que

$$K_{ij} = RN(T, P, R, \theta) \quad (16)$$

onde

T = temperatura (°C);

P = pressão (MPa);

R = razão molar óleo de soja:álcool etílico;

θ = vetor de pesos da rede neural artificial.

O algoritmo utilizado é capaz de estimar os valores referentes à temperatura de reação do sistema e a concentração de biodiesel no produto final da reação. No entanto, como interesse para este trabalho, deu-se maior atenção para os valores estimados de concentração de biodiesel no produto final.

Assim, a formulação do problema pode ser definida como

minimizar

$$F = \sum_{i=1}^{N_{\text{pts}}} [(C \text{ éster predita}]_i - C \text{ éster experimental}_i)^2 \quad (10)$$

sujeita a

$$\mathbf{x}_{k+1}^- = \phi_k \mathbf{x}_k + \Gamma_k \mathbf{u}_k \quad (5)$$

$$\mathbf{x}_k = \mathbf{x}_k^- + \mathbf{K}_k (\mathbf{z}_k - \mathbf{H}_k \mathbf{x}_k^-) \quad (8)$$

$$[\phi_{ij}, \Gamma_{ij}, \mathbf{K}_{ij}] = RN(\mathbf{z}_k, \mathbf{u}, \theta) \quad (17)$$

$$C \text{ éster predita} = \mathbf{x}_k(1) \quad (18)$$

4 RESULTADOS

Neste capítulo são apresentados os resultados da análise da matriz de correlação dos dados, bem como os resultados obtidos através do desenvolvimento dos sensores virtuais utilizando os métodos de *Simulated Annealing* e *Differential Evolution* para a minimização da função objetivo. A partir da análise destes resultados, neste capítulo também é definida a arquitetura dos sensores virtuais, bem como o algoritmo que apresentou melhor desempenho para o treinamento dos dados deste problema.

4.1 ANÁLISE DA MATRIZ DE CORRELAÇÃO DOS DADOS

Com o objetivo de verificar a existência de alguma relação entre os dados experimentais de Temperatura, Pressão, Razão de óleo de soja:etanol; Tempo de residência da mistura no reator e Concentração de EEAG no produto final; bem como analisar o comportamento de uma determinada variável em relação às demais variáveis, construiu-se uma Matriz de correlação dos dados, que é apresentada na Figura 4.1.

Analisando a Figura 4.1 pode-se observar que não existe um comportamento linear, ou mesmo quadrático, entre as variáveis deste problema. De forma contrária, observa-se um comportamento aperiódico e pouco refletido, o que demonstra uma não-linearidade entre tais variáveis. Este fato dá razão plausível para o desenvolvimento de um sensor virtual (ou estimador de estado) a partir do ajuste de um modelo empírico compreendendo Redes Neurais Artificiais ou Filtro de Kalman aos dados experimentais obtidos na unidade.

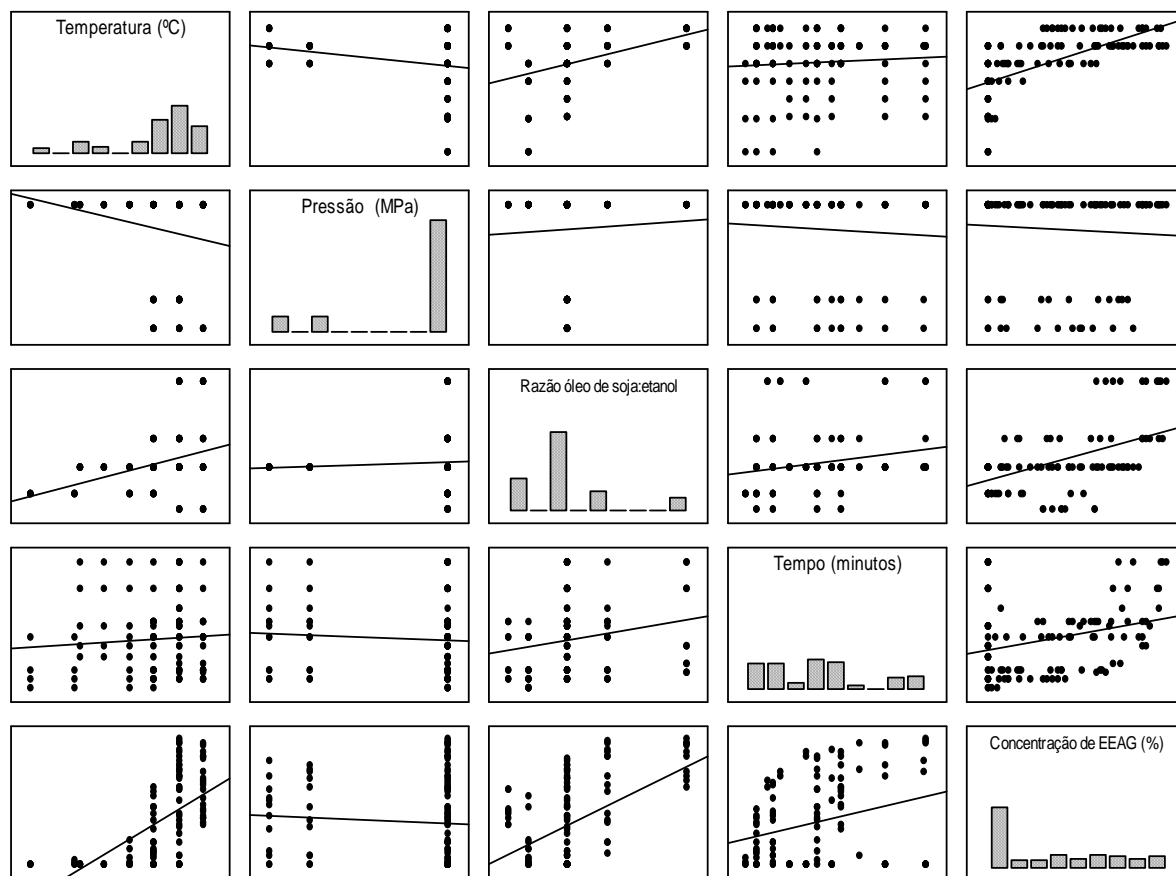


Figura 4.1 – Matriz de Correlação entre os dados de Temperatura, Pressão, Razão de óleo de soja:etanol; Tempo de residência da mistura no reator e Concentração de EEAG (medida experimentalmente) no produto final.

Fonte: O autor (2011).

4.2 ESTIMADOR DE ESTADO RNA

Como foi mencionado no capítulo anterior, dois algoritmos foram utilizados para a minimização da função objetivo, ou seja, treinamento da rede neural artificial. Primeiramente serão apresentados os resultados obtidos pelo algoritmo *Simulated Annealing* e em seguida os resultados obtidos pelo *Differential Evolution*.

4.2.1 Simulated Annealing

A evolução dos erros de treinamento e validação das simulações realizadas de acordo com o número de neurônios na camada interna pode ser observada na Figura 4.2. Devido à necessidade de restringir os resultados obtidos, afim de apresentá-los graficamente, o gráfico da Figura 4.2 foi construído a partir da média aritmética dos valores médios dos erros de treinamento e validação das cinco simulações realizadas.

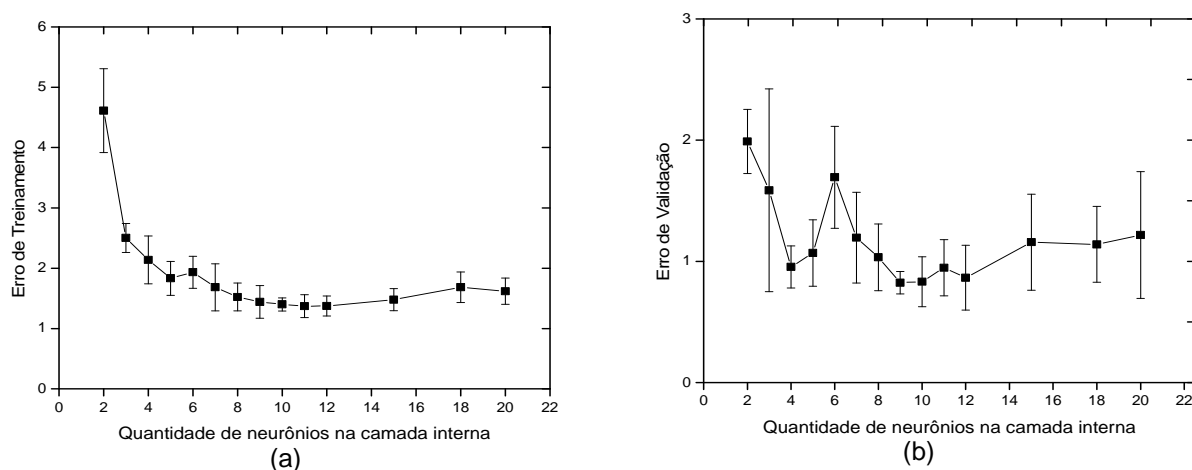


Figura 4.2 - Evolução dos erros de (a) treinamento e (b) validação da rede neural artificial treinada com *Simulated Annealing*.
Fonte: O autor (2011).

Nesta figura, pode-se observar que a região que apresenta os menores erros de treinamento e validação da rede neural artificial compreende entre 7 e 12 neurônios na camada interna; logo, assumiu-se que algum destes valores deve representar a quantidade mais adequada de neurônios internos.

Foram realizadas análises de correlação e regressão linear entre a concentração de EEAG observada experimentalmente e a concentração de EEAG predita pela rede neural proposta a fim de determinar a relação entre estas variáveis e por consequência, determinar a quantidade de unidades na camada interna da rede neural artificial.

Na análise de correlação é introduzido o coeficiente de correlação linear r , que é uma medida numérica de força de relação entre as duas variáveis (neste caso, a

concentração de EEAG observada experimentalmente e a concentração de EEAG predita pela rede neural). Variáveis ligadas por uma relação linear perfeita têm coeficiente de correlação igual a +1, se quando uma variável cresce a outra também cresce, ou -1, quando uma cresce e a outra diminui; no entanto, para valores de r muito próximos de 0, conclui-se que não há correlação linear significativa entre as duas variáveis. Neste sentido as correlações lineares são classificadas de acordo com o valor do coeficiente de correlação em: negativa perfeita ($r = -1$), negativa forte ($r \approx -0,95$), negativa moderada ($r \approx -0,50$), negativa fraca ($r \approx -0,10$), ausente ($r = 0$), positiva fraca ($r \approx 0,10$), positiva moderada ($r \approx 0,50$), positiva forte ($r \approx 0,95$) e positiva perfeita ($r = 1$) (NETO *et al.* 2010; TRIOLA, 2008):

Na Figura 4.3 estão apresentados os coeficientes de correlação linear entre a concentração de biodiesel - Ésteres Etilícos de Ácido Graxo (EEAG) - medida experimentalmente e a concentração de predita pela rede neural para as etapas de treinamento e validação.

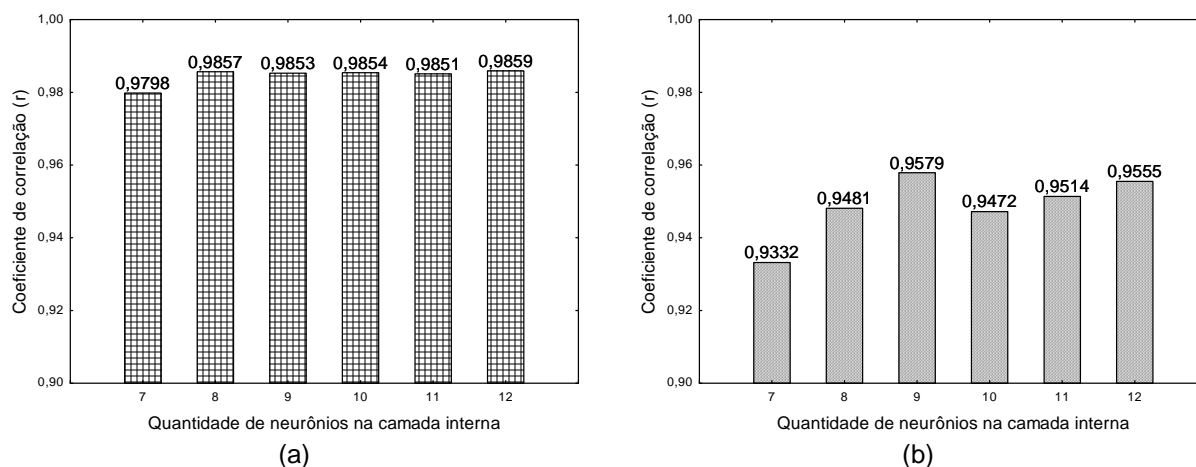


Figura 4.3 - Coeficientes de correlação linear entre a Concentração de EEAG medida experimentalmente e a Concentração de EEAG predita pela rede neural treinada com *Simulated Annealing* nas etapas de (a) treinamento e (b) validação.

Fonte: O autor (2011).

Analisando a Figura 4.3, pode-se observar que, tanto para os dados de treinamento quanto para os dados de validação, há uma correlação linear positiva muito forte (visto que os coeficientes de correlação apresentaram valores muito próximos de +1) entre a concentração de EEAG medida experimentalmente e a

concentração de EEAG predita pela rede neural. A esta observação inclui-se o fato de os coeficientes de correlação apresentarem valores muito próximos entre si, variando de 0,9798 (7 neurônios) a 0,9859 (12 neurônios) para os dados de treinamento e de 0,9332 (7 neurônios) a 0,9579 (9 neurônios) para os dados de validação.

Uma vez verificada a existência de correlação linear entre as variáveis, pode-se revelar padrões de associação entre as variáveis, ou seja, através da análise de regressão linear, encontra-se uma equação linear que expressa uma variável em termos da outra, já que apenas a análise de correlação não expressa nada sobre a relação causal que possa existir entre as variáveis (NETO *et al.* 2010; TRIOLA, 2008).

Na análise de regressão, é introduzido o coeficiente de determinação, r^2 , cujo valor denota a proporção da variação de y, que é explicada pela relação linear entre y e x (em um diagrama de dispersão), de forma que quanto mais próximo da unidade melhor é a qualidade do ajuste. (TRIOLA, 2008).

Nas Figuras 4.4 a 4.9 estão apresentados os diagramas de dispersão com a reta de regressão e intervalo de predição de 95%, utilizados para as análises de regressão linear.

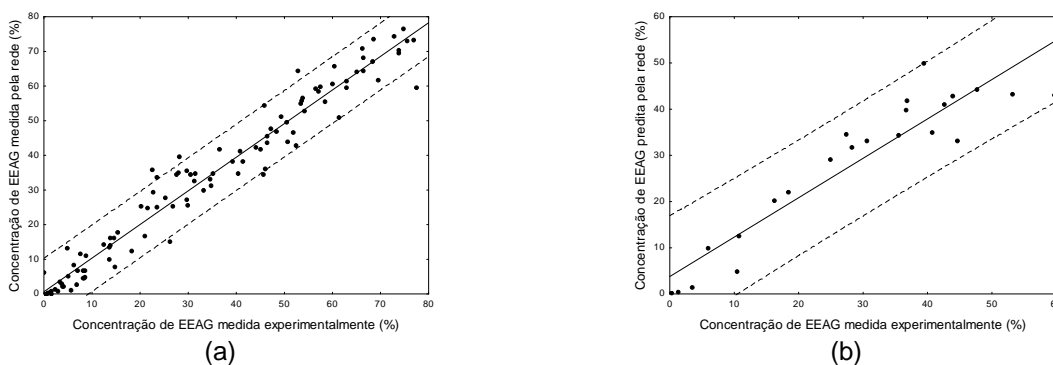


Figura 4.4 - Diagramas de dispersão Concentração de EEAG predita pela rede neural treinada com *Simulated Annealing* e com 7 neurônios na camada interna nas etapas de (a) treinamento e (b) validação versus Concentração de EEAG medida experimentalmente, com intervalo de predição de 95%.

Fonte: O autor (2011).

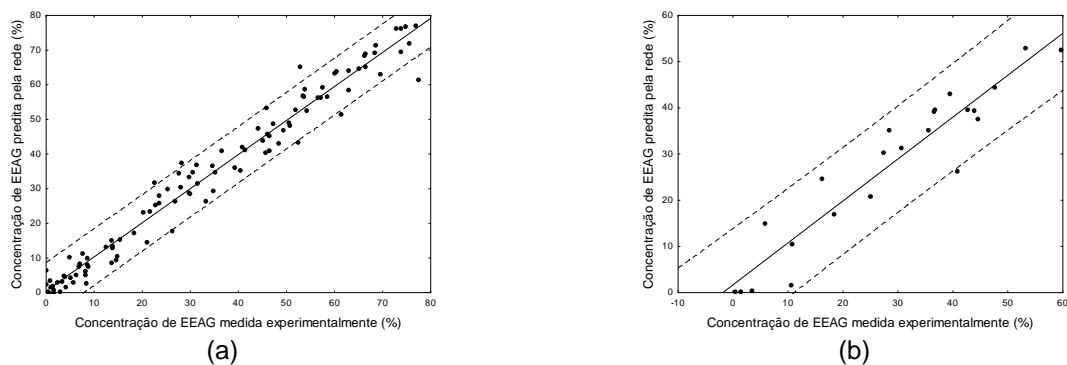


Figura 4.5 - Diagramas de dispersão Concentração de EEG predita pela rede neural treinada com *Simulated Annealing* e com 8 neurônios na camada interna nas etapas de (a) treinamento e (b) validação versus Concentração de EEG medida experimentalmente, com intervalo de predição de 95%.

Fonte: O autor (2011).

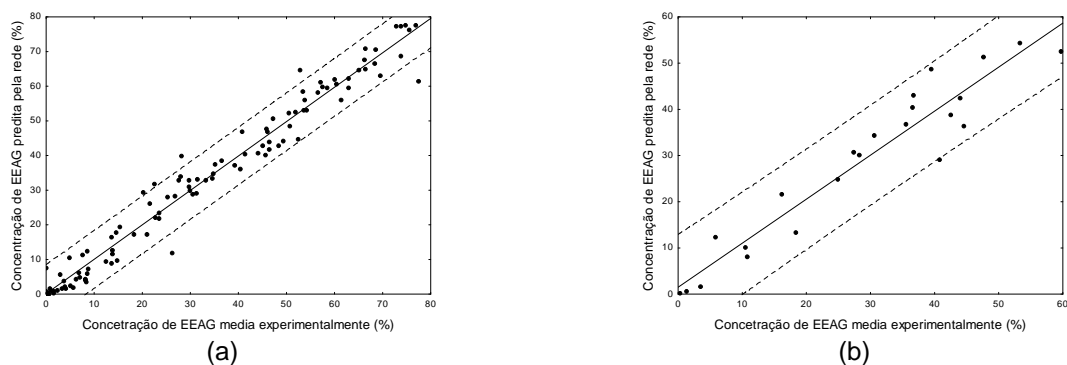


Figura 4.6 - Diagramas de dispersão Concentração de EEG predita pela rede neural treinada com *Simulated Annealing* e com 9 neurônios na camada interna nas etapas de (a) treinamento e (b) validação versus Concentração de EEG medida experimentalmente, com intervalo de predição de 95%.

Fonte: O autor (2011).

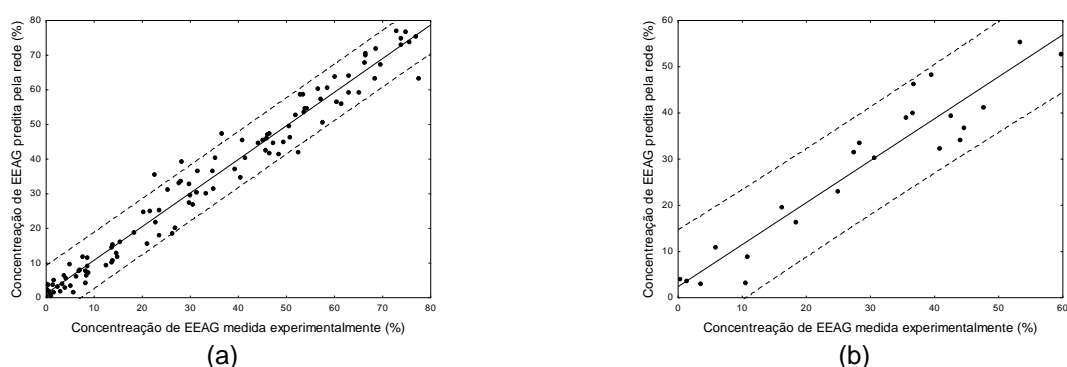


Figura 4.7 - Diagramas de dispersão Concentração de EEG predita pela rede neural treinada com *Simulated Annealing* e com 10 neurônios na camada interna nas etapas de (a) treinamento e (b) validação versus Concentração de EEG medida experimentalmente, com intervalo de predição de 95%.

Fonte: O autor (2011).

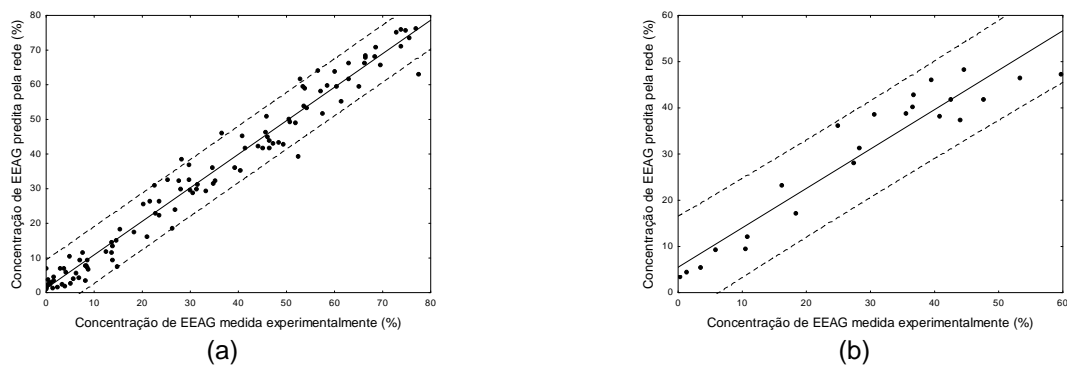


Figura 4.8 - Diagramas de dispersão Concentração de EEAG predita pela rede neural treinada com *Simulated Annealing* e com 11 neurônios na camada interna nas etapas de (a) treinamento e (b) validação versus Concentração de EEAG medida experimentalmente, com intervalo de predição de 95%.

Fonte: O autor (2011).

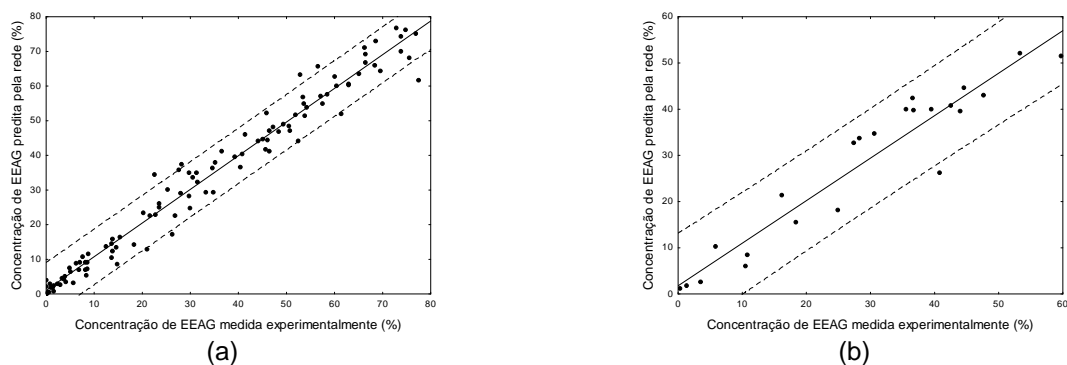


Figura 4.9 - Diagramas de dispersão Concentração de EEAG predita pela rede neural treinada com *Simulated Annealing* e com 12 neurônios na camada interna nas etapas de (a) treinamento e (b) validação versus Concentração de EEAG medida experimentalmente, com intervalo de predição de 95%.

Fonte: O autor (2011).

A partir da análise das Figuras 4.4 a 4.9, observa-se uma boa relação entre a concentração de EEAG medida experimentalmente e a predita pela rede neural artificial treinada com *Simulated Annealing* já que a maior parte dos pontos encontra-se dentro do intervalo de predição de 95%.

Na Figura 4.10 apresentam-se os coeficientes de determinação das retas de regressão expostas nas Figuras 4.4 a 4.9, para as curvas de treinamento e validação, respectivamente.

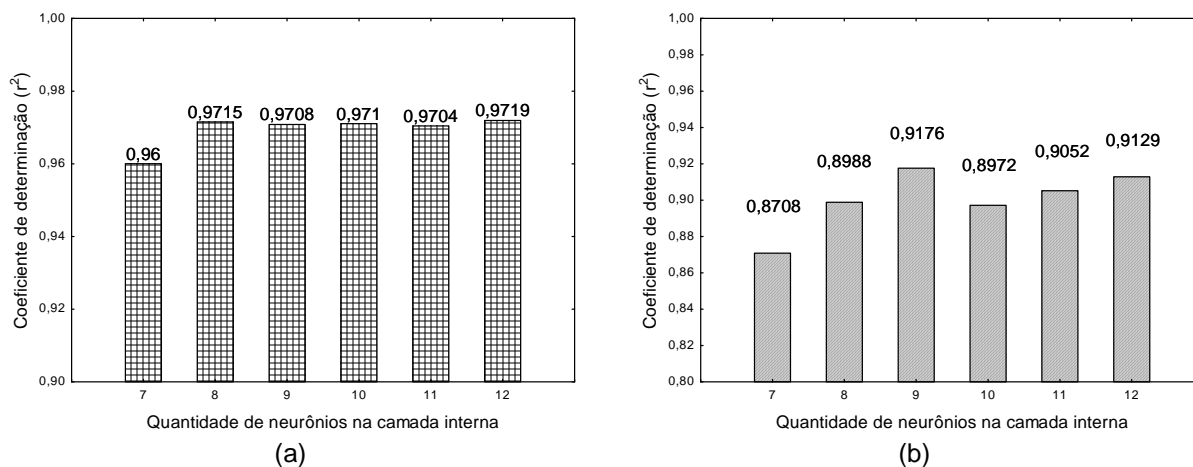


Figura 4.10 - Coeficientes de determinação para os diagramas de dispersão de concentração de EEAG medida experimentalmente *versus* concentração de EEAG predita pela rede neural treinada com *Simulated Annealing* nas etapas de (a) treinamento e a (b) validação.

Fonte: O autor (2011).

A partir da análise da Figura 4.10 pode-se observar que todos os modelos de predição compreendendo entre 7 e 12 neurônios na camada interna apresentaram alto poder explicativo já que apresentaram r^2 superior a 0,9, o que denota que os valores estimados pela rede neural treinada com *Simulated Annealing* se ajustaram aos dados experimentais, além de conferir robustez à utilização da variáveis de entrada (temperatura, pressão, razão molar óleo de soja:álcool e tempo de residência) para a estimativa da variável de saída (concentração de biodiesel).

De um modo geral todos os modelos da rede treinada com *Simulated Annealing* foram satisfatórios pois mostraram-se capaz de estimar os valores de concentração para dados distintos dos dados de treinamento (vide etapas de validação nas Figuras 10 a 15), entretanto o modelo que melhor se ajustou os dados de validação de concentração preditos pela rede neural artificial aos dados de concentração observados experimentalmente foi o modelo com nove neurônios na camada interna ($r^2 = 0,9176$).

Na Figura 4.11 apresentam-se os diagramas de dispersão da Figura 4.6 (rede neural com 9 neurônios na camada interna) com a reta $x = y$ representada pela linha com símbolos.

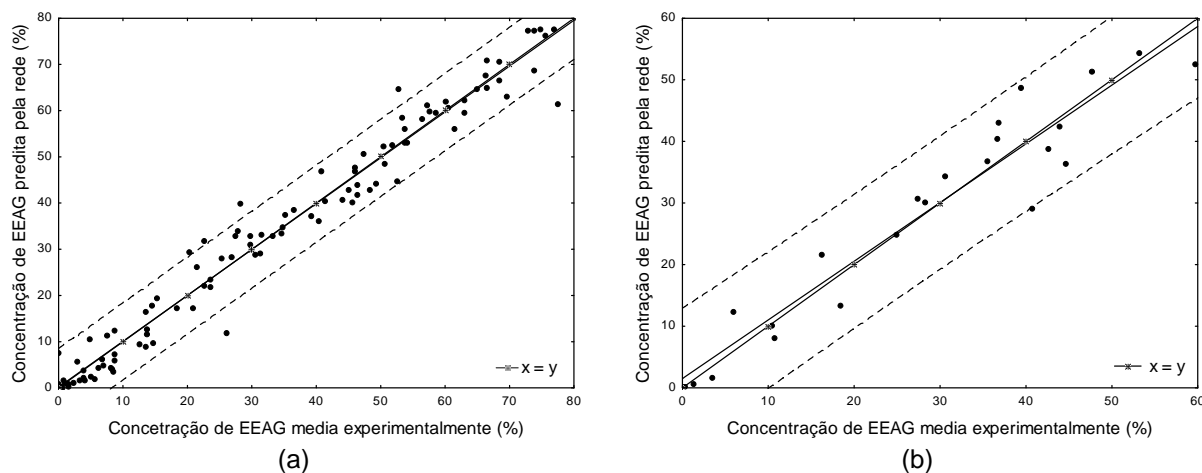


Figura 4.11 - Diagramas de dispersão Concentração de EEAG predita pela rede neural treinada com *Simulated Annealing* e com 9 neurônios na camada interna nas etapas de (a) treinamento e (b) validação versus Concentração de EEAG medida experimentalmente, com intervalo de predição de 95% e com a reta $x = y$.

Fonte: O autor (2011).

Analisando a Figura 4.11, pode-se observar a acurácia da resposta da rede neural artificial treinada com *Simulated Annealing* e 9 (nove) neurônios na camada intermediária já que as retas de regressão e $x = y$ apresentaram comportamento muito similar e no caso dos dados de treinamento as retas inclusive se confundem.

4.2.2 Differential Evolution

Na Figura 4.12 é apresentada a evolução dos erros de treinamento e validação da rede neural artificial treinada com *Differential Evolution* realizadas variando o número de neurônios na camada interna.

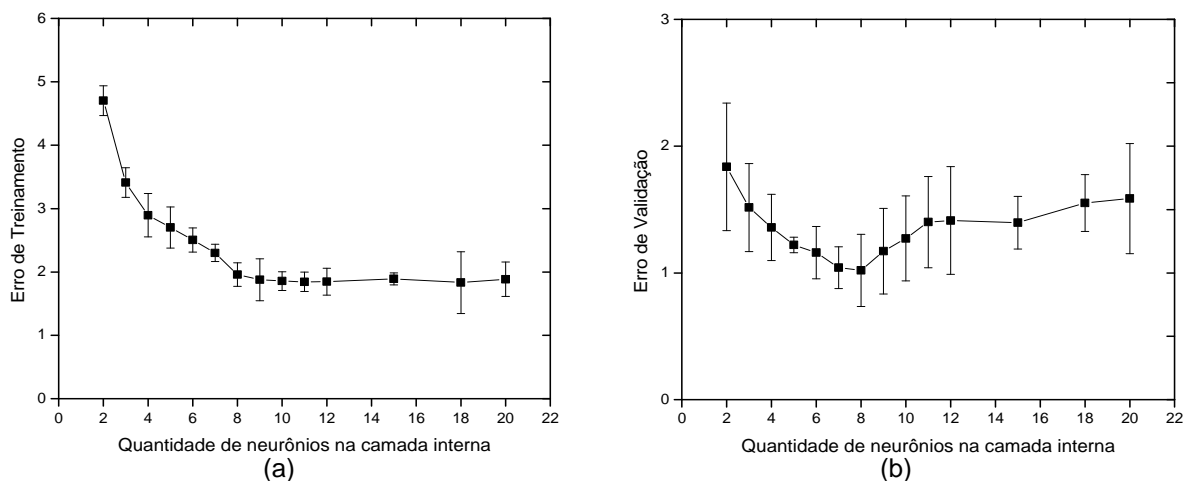


Figura 4.12 - Evolução dos erros de treinamento e validação da rede neural artificial treinada com *Differential Evolution*.

Fonte: O autor (2011).

Como esperado, o erro de treinamento decresceu à medida que neurônios foram adicionados à camada interna, no entanto, para os modelos neurais com quantidades de neurônios a partir de 10, o erro de treinamento manteve-se praticamente constante. Isto indica que a adição de neurônios em quantidades superiores a 10, para as condições deste estudo, não exerce mais influência em relação ao decréscimo do erro de treinamento com *Differential Evolution*.

No que se diz respeito ao erro de validação do modelo neural, pode-se observar que um decréscimo do mesmo até uma quantidade de neurônios a partir da qual o erro sofreu acréscimo (8 neurônios na camada interna). O fato de a curva de validação ter apresentado esta elevação está relacionado com o fenômeno de *overfitting*, ou seja uma sobre-parametrização do modelo.

Apesar destas considerações optou-se em realizar as análises de correlação e regressão linear para os modelos neurais compreendendo entre 6 e 12 unidades internas, como uma forma de realmente explorar os dados estimados pela rede neural treinada com *Differential Evolution* e garantir confiabilidade às análises.

Na Figura 4.13 então apresentados os coeficientes de correlação linear entre as concentrações de EEAG (em %) observadas experimentalmente e as estimadas pelos modelos neurais com 6 a 12 unidades internas. A partir da análise desta Figura, pode ser observada a correlação linear positiva entre a concentração de EEAG medida

experimentalmente e a concentração de EEAG predita pela rede neural, de forma que os coeficientes de correlação variaram de 0,9737 (6 neurônios) a 0,9827 (12 neurônios) para os dados de treinamento e de 0,8925 (10 neurônios) a 0,9479 (8 neurônios) para os dados de validação. É importante destacar a relação entre os baixos coeficientes de correlação associados às redes neurais com 10, 11 e 12 unidades internas e a elevação da curva de validação observada na Figura 4.12b.

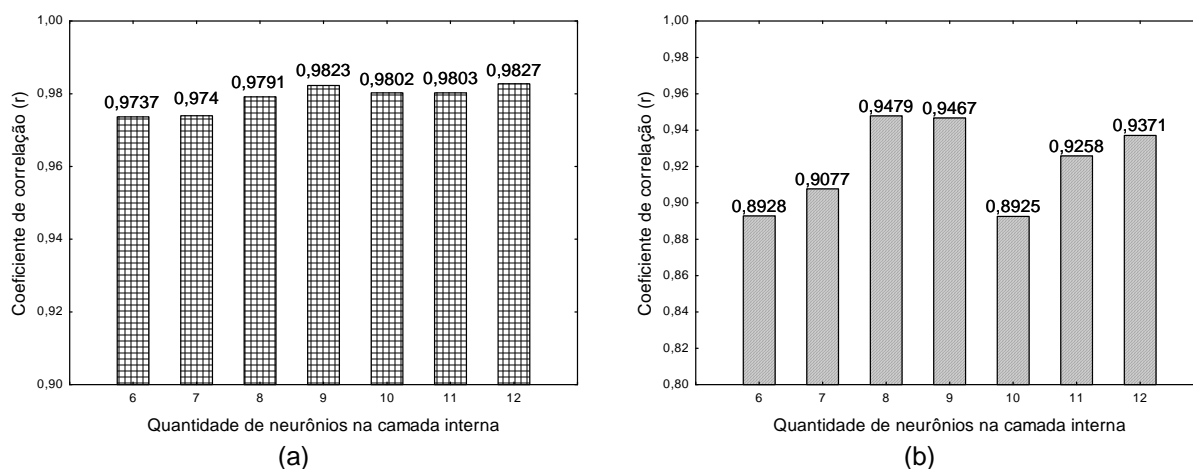


Figura 4.13 - Coeficientes de correlação linear entre a Concentração de EEAG medida experimentalmente e a Concentração de EEAG predita pela rede neural treinada com *Differential Evolution* nas etapas de (a) treinamento e (b) validação.

Fonte: O autor (2011).

Os diagramas de dispersão entre os dados medidos experimentalmente e os dados preditos na rede são apresentados nas Figuras 4.14 a 4.20.

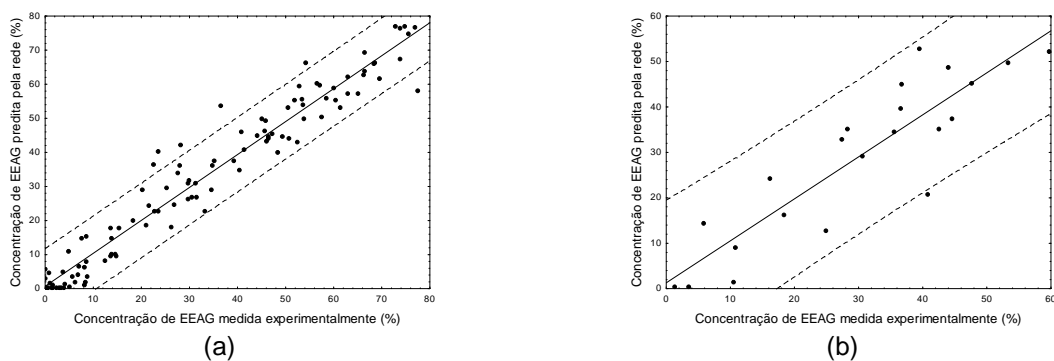


Figura 4.14 - Diagramas de dispersão Concentração de EEAG predita pela rede neural treinada com *Differential Evolution* e com 6 neurônios na camada interna nas etapas de (a) treinamento e (b) validação versus Concentração de EEAG medida experimentalmente, com intervalo de predição de 95%.

Fonte: O autor (2011).

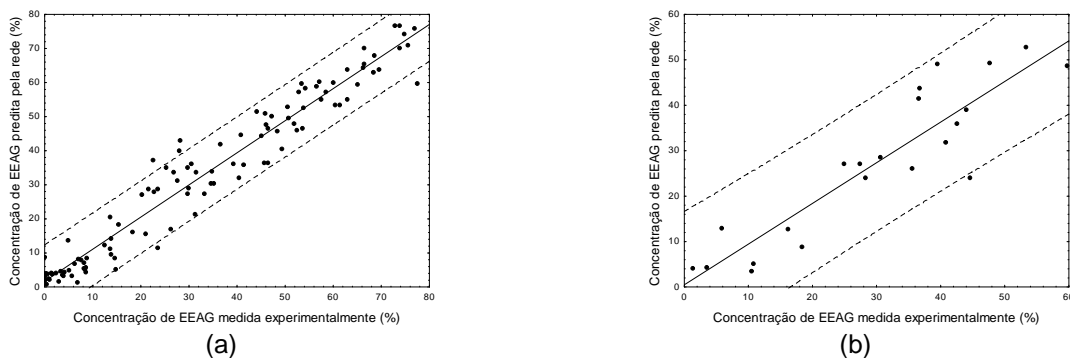


Figura 4.15 - Diagramas de dispersão Concentração de EEAG predita pela rede neural treinada com *Differential Evolution* e com 7 neurônios na camada interna nas etapas de (a) treinamento e (b) validação versus Concentração de EEAG medida experimentalmente, com intervalo de predição de 95%.

Fonte: O autor (2011).

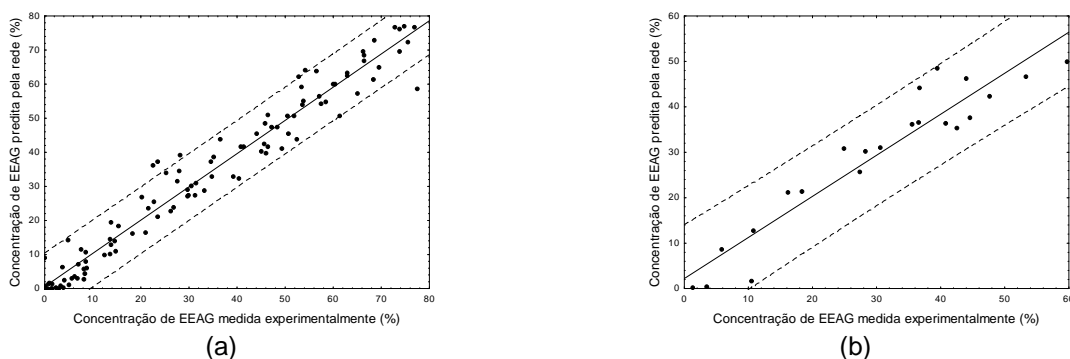


Figura 4.16 - Diagramas de dispersão Concentração de EEAG predita pela rede neural treinada com *Differential Evolution* e com 8 neurônios na camada interna nas etapas de (a) treinamento e (b) validação versus Concentração de EEAG medida experimentalmente, com intervalo de predição de 95%.

Fonte: O autor (2011).

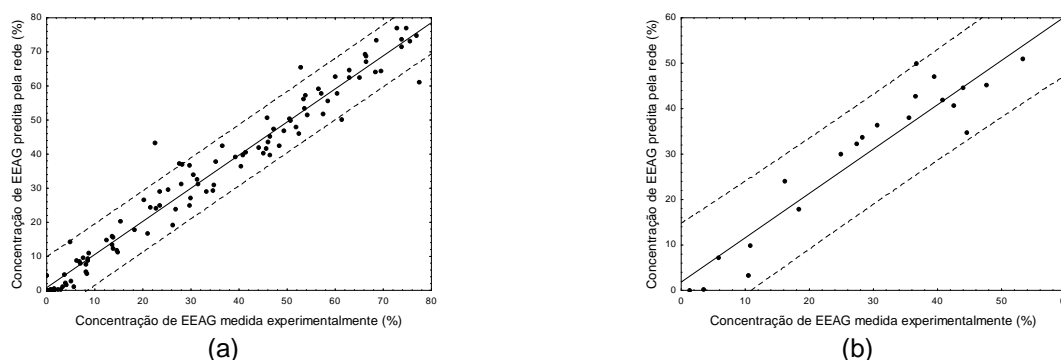


Figura 4.17 - Diagramas de dispersão Concentração de EEAG predita pela rede neural treinada com *Differential Evolution* e com 9 neurônios na camada interna nas etapas de (a) treinamento e (b) validação versus Concentração de EEAG medida experimentalmente, com intervalo de predição de 95%.

Fonte: O autor (2011).

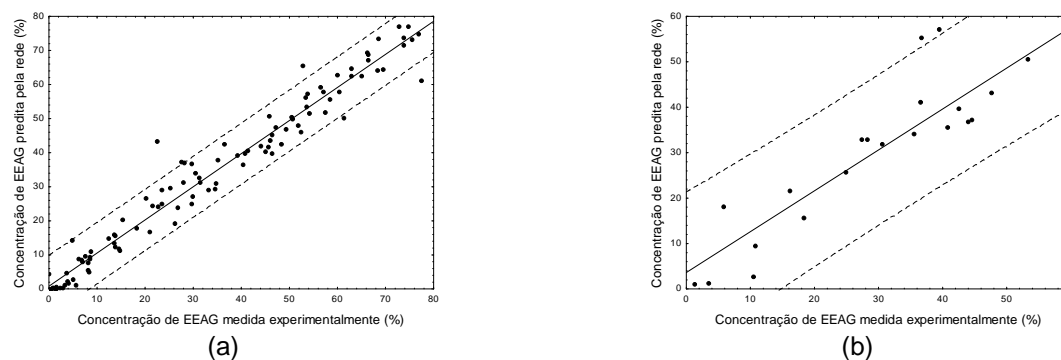


Figura 4.18 - Diagramas de dispersão Concentração de EEAG predita pela rede neural treinada com *Differential Evolution* e com 10 neurônios na camada interna nas etapas de (a) treinamento e (b) validação versus Concentração de EEAG medida experimentalmente, com intervalo de predição de 95%.

Fonte: O autor (2011).

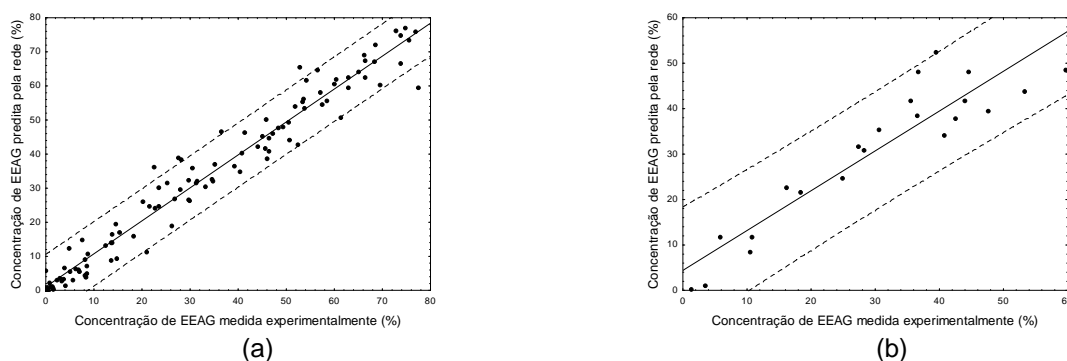


Figura 4.19 - Diagramas de dispersão Concentração de EEAG predita pela rede neural treinada com *Differential Evolution* e com 11 neurônios na camada interna nas etapas de (a) treinamento e (b) validação versus Concentração de EEAG medida experimentalmente, com intervalo de predição de 95%.

Fonte: O autor (2011).

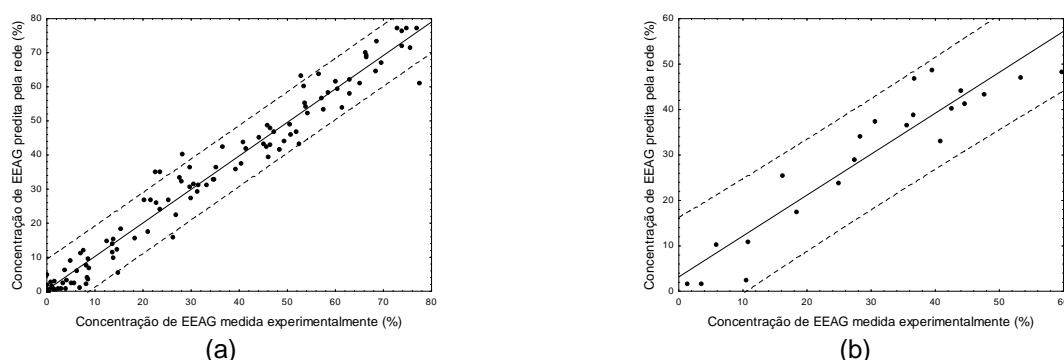


Figura 4.20 - Diagramas de dispersão Concentração de EEAG predita pela rede neural treinada com *Differential Evolution* e com 12 neurônios na camada interna nas etapas de (a) treinamento e (b) validação *versus* Concentração de EEAG medida experimentalmente, com intervalo de predição de 95%.

Fonte: O autor (2011).

A análise das Figuras 4.14 a 4.20 permite afirmar que de uma maneira geral a rede neural treinada com *Differential Evolution* apresentou resposta satisfatória, visto que, similarmente ao ocorrido com a rede neural treinada com *Simulated Annealing*, os pontos em sua maioria mantiveram-se dentro do intervalo de predição de 95%.

Na Figura 4.21 apresentam-se os coeficientes de determinação, a partir dos quais, pode-se fazer uma análise mais apurada do poder explicativo da reta de regressão e conseqüentemente da relação entres os valores observados experimentalmente e os preditos pela rede.

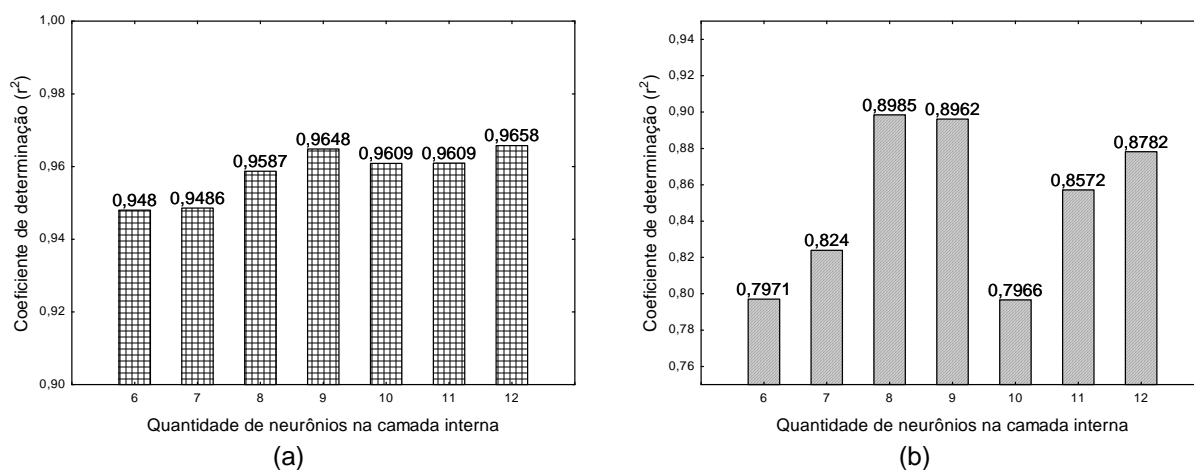


Figura 4.21 - Coeficientes de determinação para os diagramas de dispersão de concentração de EEAG medida experimentalmente *versus* concentração de EEAG predita pela rede neural treinada com *Differential Evolution* nas etapas de (a) treinamento e a (b) validação.

Fonte: O autor (2011).

Na Figura 4.21 está ilustrado o alto poder explicativo de todos os modelos neurais analisados durante a etapa de treinamento com *Differential Evolution*, no entanto, o mesmo não foi observado quando os modelos foram expostos aos valores dos dados de entrada de validação. Para este caso, os modelos que melhor se ajustaram foram os modelos compreendendo 8 e 9 unidades internas ($r^2 = 0,8985$ e $0,8962$, respectivamente). O resultado apresentado nesta Figura corrobora com o perfil dos erros de treinamento e validação da Figura 4.11, onde a partir de 8 unidades internas observa-se a sobre-parametrização do modelo.

Na Figura 4.22 está apresentado o diagrama de dispersão da Figura 4.11 (rede neural treinada com *Differential Evolution* e com 8 neurônios na camada interna) com a reta $x = y$, representada pela linha com símbolos. Analisando esta Figura pode-se perceber que as retas de regressão e $x = y$ apresentaram a mesma tendência, manifestando apenas um pequeno desvio no caso da curva de validação do modelo. Este fato indica que o treinamento da rede neural com o algoritmo *Differential Evolution* e com 8 neurônios na camada interna produz um resultado esperado.

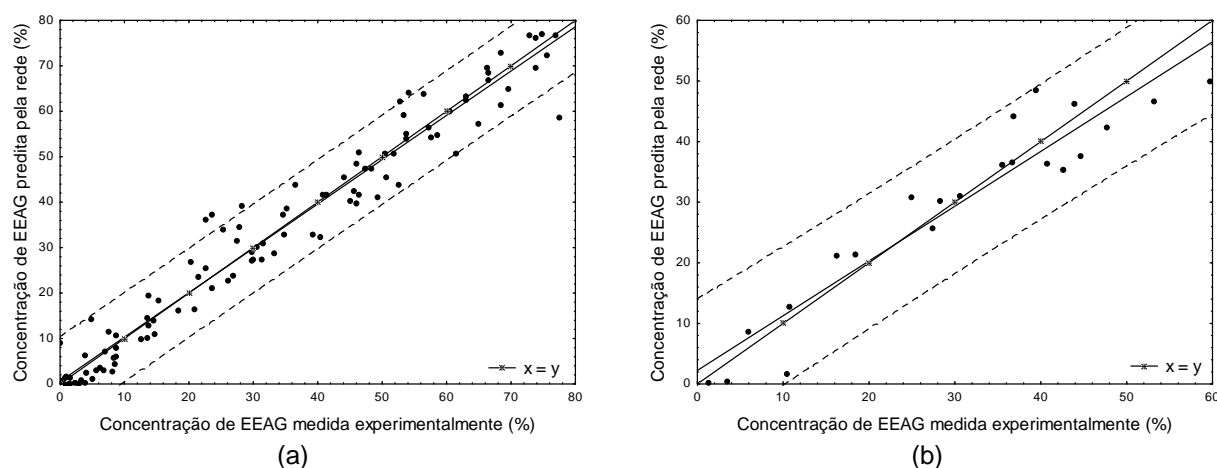


Figura 4.22 - Diagramas de dispersão Concentração de EEAG predita pela rede neural treinada com *Differential Evolution* e com 8 neurônios na camada interna nas etapas de (a) treinamento e (b) validação versus Concentração de EEAG medida experimentalmente, com intervalo de predição de 95% e com a reta $x=y$.

Fonte: O autor (2011).

4.3 ESTIMAÇÃO DE ESTADO PELO FILTRO DE KALMAN

Em seguida serão apresentados os resultados obtidos na otimização do algoritmo de Filtro de Kalman utilizado, pelo algoritmo *Simulated Annealing* e posteriormente os resultados obtidos na otimização pelo algoritmo *Differential Evolution*.

4.3.1 *Simulated Annealing*

Na Figura 4.23 está apresentada a evolução dos erros de otimização e validação das simulações realizadas de acordo com o número de neurônios na camada interna da rede neural artificial utilizada para estimação dos elementos das matrizes Φ , Γ e K do Filtro de Kalman. Da mesma maneira que foram apresentados os resultados anteriormente, o gráfico da Figura 4.23 foi construído a partir da média aritmética dos valores médios dos erros de otimização e validação dos cinco treinamentos realizados.

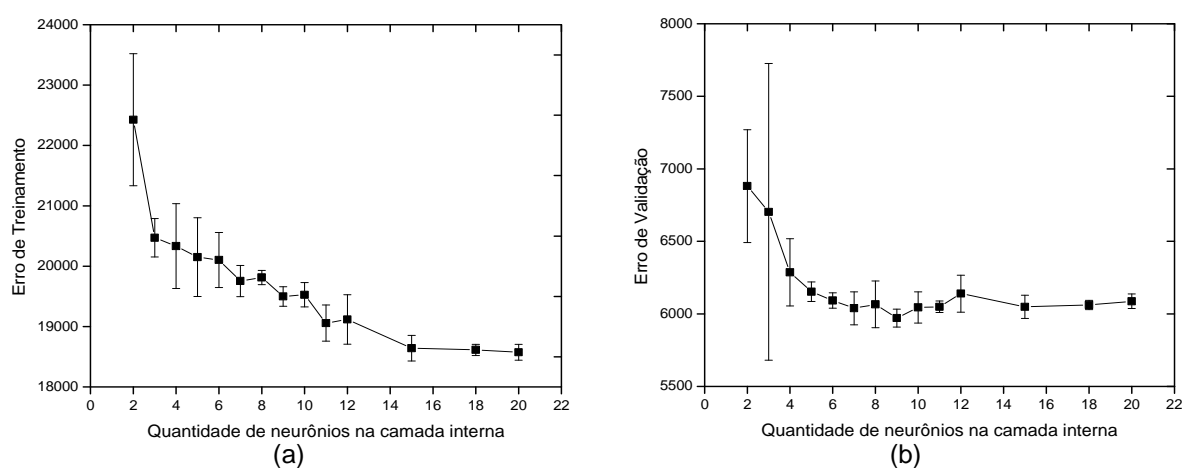


Figura 4.23 - Evolução dos erros de (a) treinamento e (b) validação do estimador de estado FK otimizado com o algoritmo *Simulated Annealing*.

Fonte: O Autor (2011).

Como pode ser observado na Figura 4.23, na etapa de otimização houve uma redução da função objetivo de 22,427 para 18,573 enquanto na etapa de validação houve uma redução de 6,881 para 687. Pode-se observar também as funções objetivo na otimização e validação apresentam valores mais estáveis nos treinamentos à medida que se aumenta a quantidade de neurônios na camada interna da rede neural, já que à medida que isto ocorre os desvios padrão são, de uma forma geral, reduzidos.

Foram realizadas as análises de correlação e regressão linear entre a concentração de biodiesel observada experimentalmente e a concentração de biodiesel estimada pelo Filtro de Kalman composto pela rede neural com estruturas compreendendo de 6 a 12 unidades de neurônios na camada interna, já que apresentaram menores valores de função objetivo na etapa de validação.

Na Figura 4.24 estão apresentados os coeficientes de correlação linear entre a concentração de biodiesel - Ésteres Etilícos de Ácido Graxo (EEAG) - medida experimentalmente e a concentração de predita pelo Estimador de Estado FK otimizado com *Simulated Annealing* nas etapas de treinamento e validação.

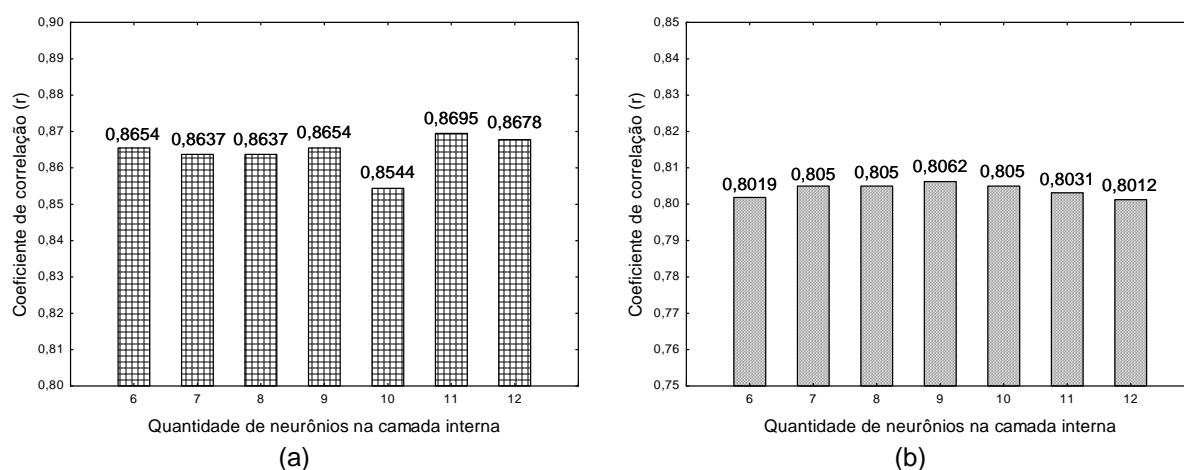


Figura 4.24 - Coeficientes de correlação linear entre a Concentração de EEAG medida experimentalmente e a Concentração de EEAG estimada nas etapas de (a) otimização e (b) validação do FK otimizado com o algoritmo *Simulated Annealing*.

Fonte: O Autor (2011).

Analisando a Figura 4.24 observa-se a proximidade entre os valores de coeficiente de correlação linear encontrados, tanto na etapa de otimização quanto na etapa de validação. Com confirmação da existência de correlação linear entre as

concentrações medida e estimada pelo FK de biodiesel no produto final – já que os coeficientes de correlação linear apresentaram valores relativamente próximos a 1 – fez-se a análise de regressão linear.

Nas Figuras 4.25 a 4.31 estão apresentados os diagramas de dispersão com a reta de regressão e intervalo de predição de 95%, utilizados para as análises de regressão linear.

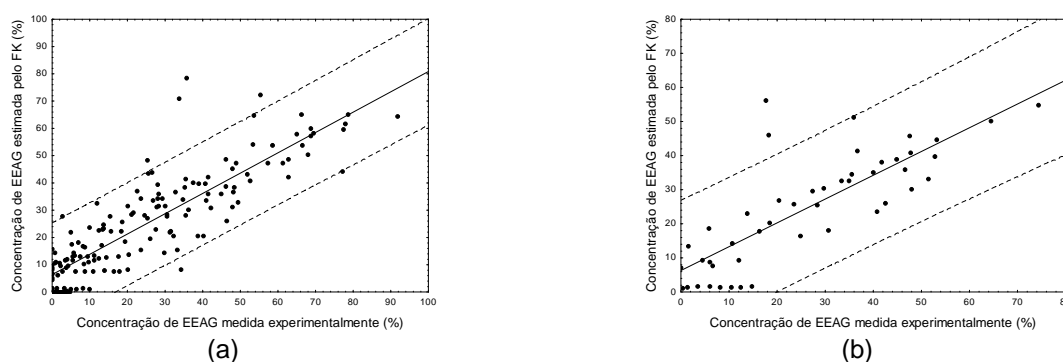


Figura 4.25 - Diagramas de dispersão Concentração de EEAG estimada pelo FK otimizado com *Simulated Annealing* e com 6 neurônios na camada interna nas etapas de (a) treinamento e (b) validação *versus* Concentração de EEAG medida experimentalmente, com intervalo de predição de 95%.

Fonte: O autor (2011).

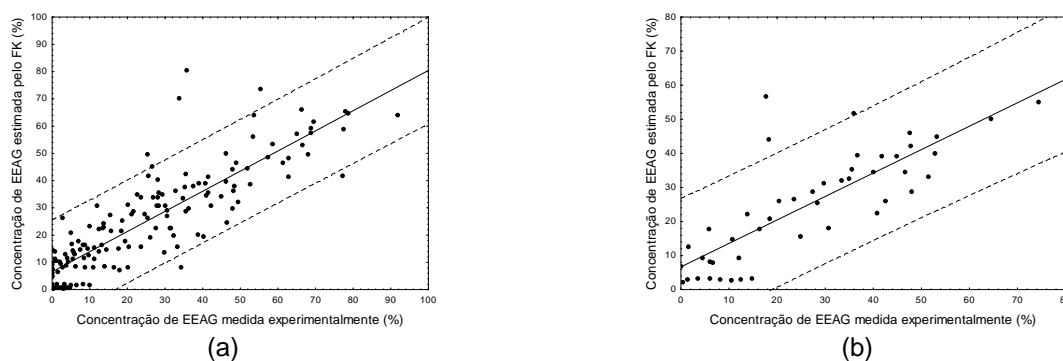


Figura 4.26 - Diagramas de dispersão Concentração de EEAG estimada pelo FK otimizado com *Simulated Annealing* e com 7 neurônios na camada interna nas etapas de (a) treinamento e (b) validação *versus* Concentração de EEAG medida experimentalmente, com intervalo de predição de 95%.

Fonte: O autor (2011).

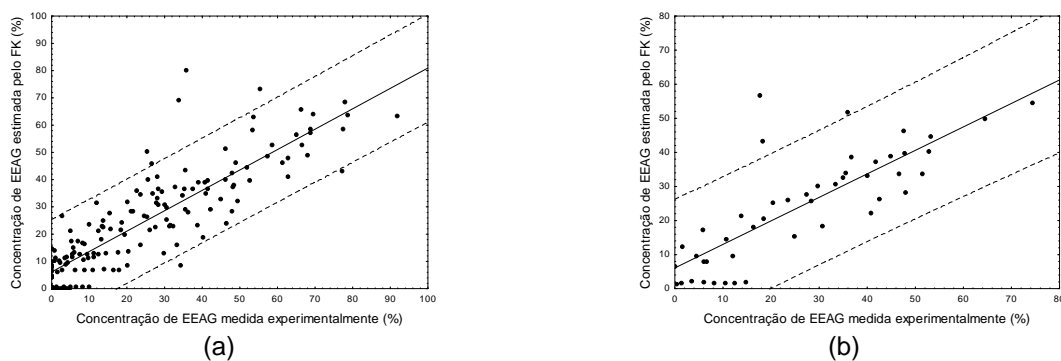


Figura 4.27 - Diagramas de dispersão Concentração de EEAG estimada pelo FK otimizado com *Simulated Annealing* e com 8 neurônios na camada interna nas etapas de (a) treinamento e (b) validação *versus* Concentração de EEAG medida experimentalmente, com intervalo de predição de 95%.

Fonte: O Autor (2011).

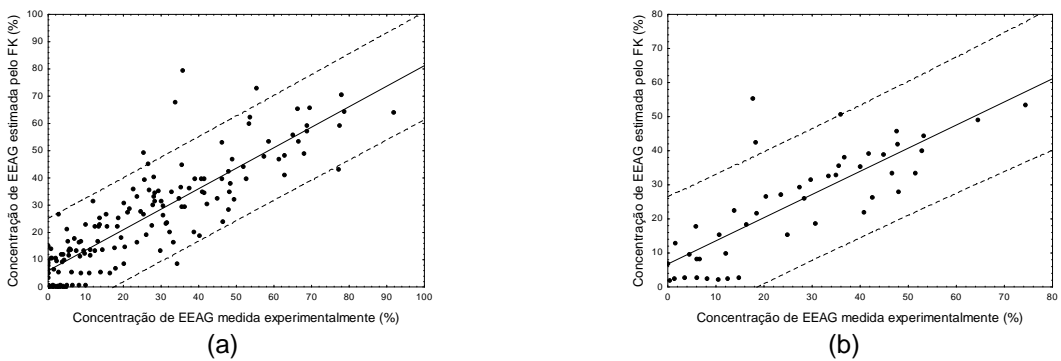


Figura 4.28 - Diagramas de dispersão Concentração de EEAG estimada pelo FK otimizado com *Simulated Annealing* e com 9 neurônios na camada interna nas etapas de (a) treinamento e (b) validação *versus* Concentração de EEAG medida experimentalmente, com intervalo de predição de 95%.

Fonte: O autor (2011).

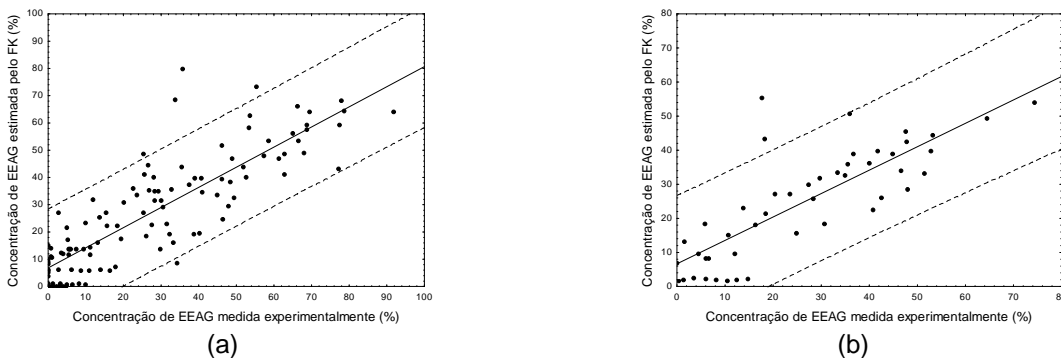


Figura 4.29 - Diagramas de dispersão Concentração de EEAG estimada pelo FK otimizado com *Simulated Annealing* e com 10 neurônios na camada interna nas etapas de (a) treinamento e (b) validação *versus* Concentração de EEAG medida experimentalmente, com intervalo de predição de 95%.

Fonte: O autor (2011).

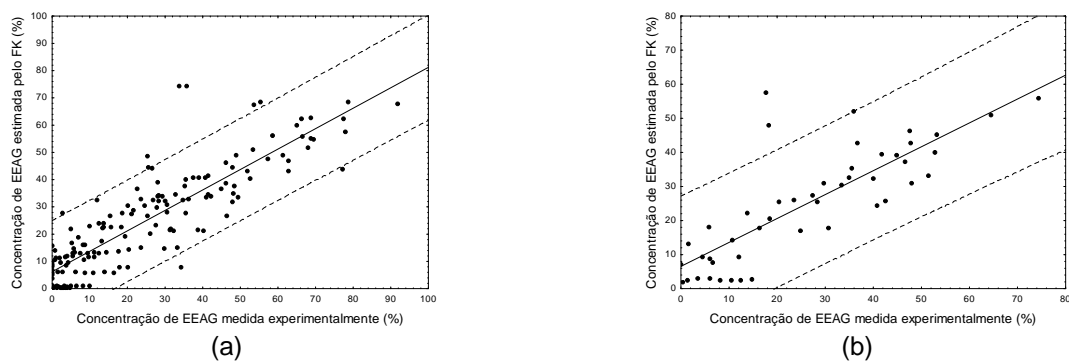


Figura 4.30 - Diagramas de dispersão Concentração de EEAG estimada pelo FK otimizado com *Simulated Annealing* e com 11 neurônios na camada interna nas etapas de (a) treinamento e (b) validação *versus* Concentração de EEAG medida experimentalmente, com intervalo de predição de 95%.

Fonte: O autor (2011).

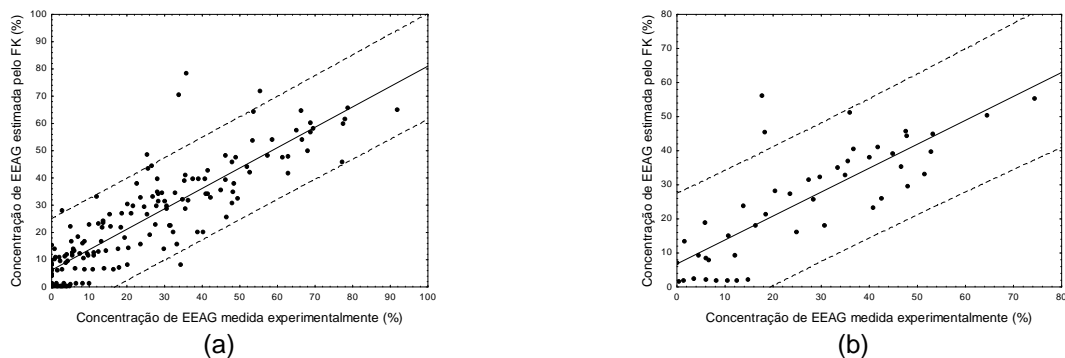


Figura 4.31 - Diagramas de dispersão Concentração de EEAG estimada pelo FK otimizado com *Simulated Annealing* e com 12 neurônios na camada interna nas etapas de (a) treinamento e (b) validação *versus* Concentração de EEAG medida experimentalmente, com intervalo de predição de 95%.

Fonte: O autor (2011).

A partir da análise das Figuras 4.25 a 4.31, observa-se uma relação considerável entre a concentração de EEAG medida experimentalmente e a estimada pelo Filtro de Kalman otimizado com *Simulated Annealing* já que a maior parte dos pontos, tanto na etapa de treinamento, quanto na etapa de validação encontra-se dentro do intervalo de predição de 95%.

Na Figura 4.32 apresentam-se os coeficientes de determinação das retas de regressão expostas nas Figuras 4.25 a 4.31, para as curvas de treinamento e validação, respectivamente.

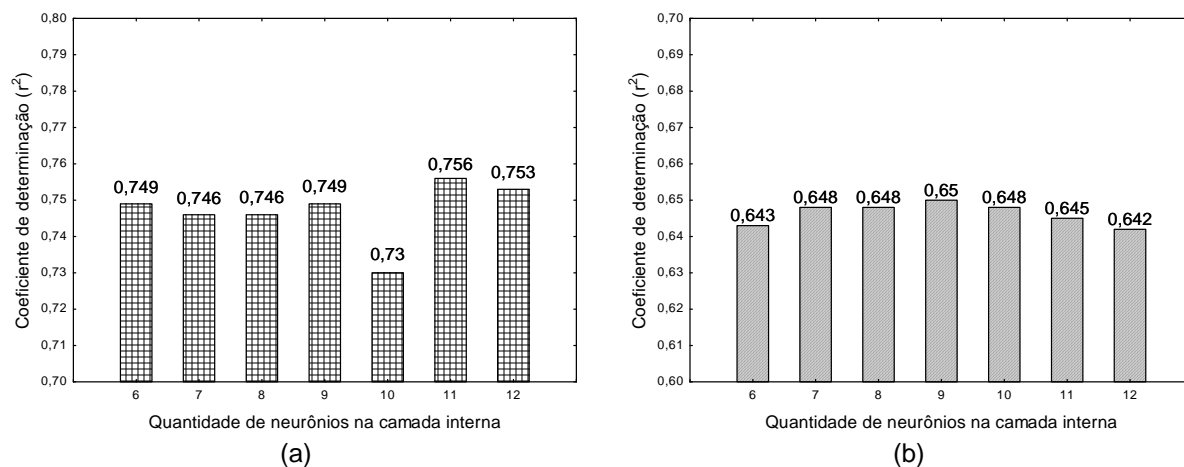


Figura 4.32 - Coeficientes de determinação para os diagramas de dispersão de concentração de EEAG medida experimentalmente *versus* concentração de EEAG estimada pelo FK otimizado com *Simulated Annealing* nas etapas de (a) treinamento e a (b) validação.

Fonte: O autor (2011).

Analisando a Figura 4.32 pode-se observar que os modelos do estimados de estado FK apresentaram coeficiente de determinação linear muito similares. Assim, levando em consideração que a escolha pelo uso de um modelo com mais neurônios na camada interna não apresenta influência significativa no resultado da variável resposta, pode-se afirmar a estrutura compreendendo seis neurônios na camada interna, nas condições deste problema, é a mais adequada.

Na Figura 4.33 apresenta-se o diagrama de dispersão da Figura 4.25 (estimador de estado FK com seis neurônios na camada interna da rede neural utilizada para estimar os elementos das matrizes do FK) com a reta $x = y$ representada pela linha com símbolos.

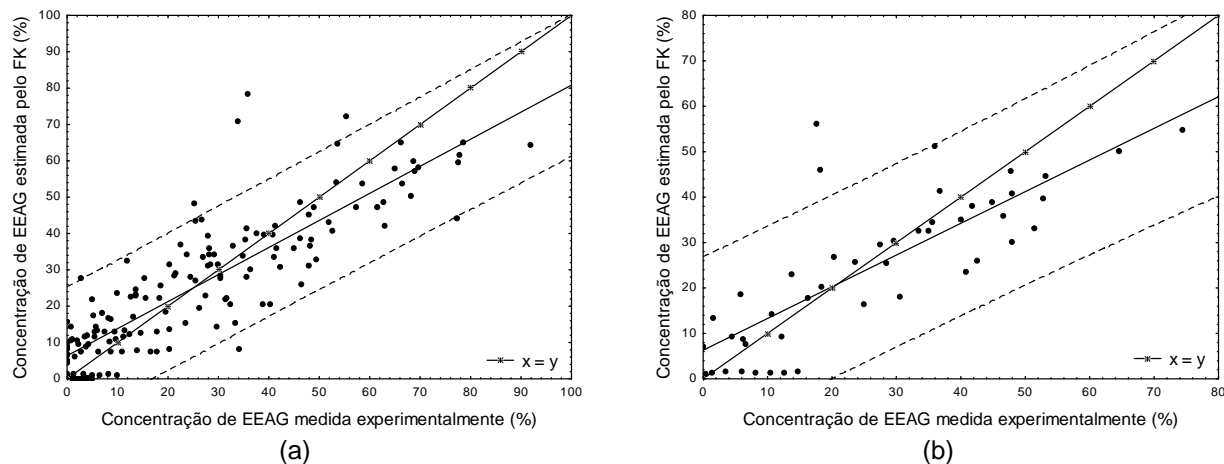


Figura 4.33 - Diagramas de dispersão Concentração de EEAG estimada pelo FK otimizado com *Simulated Annealing* e com 6 neurônios na camada interna nas etapas de (a) treinamento e (b) validação *versus* Concentração de EEAG medida experimentalmente, com intervalo de predição de 95% e com a reta $x=y$.
Fonte: O autor (2011).

A análise da Figura 4.33 nos faz perceber que apesar de apresentarem a mesma tendência, a reta de regressão apresenta um desvio da reta $x = y$, considerada a reta com as respostas ideais.

4.3.2 *Differential Evolution*

Na figura 4.24 está apresentada a evolução dos erros de (a) treinamento e (b) validação de acordo com o número de neurônios na camada interna da rede neural utilizada para estimar os elementos das matrizes do Filtro de Kalman otimizado com *Differential Evolution*.

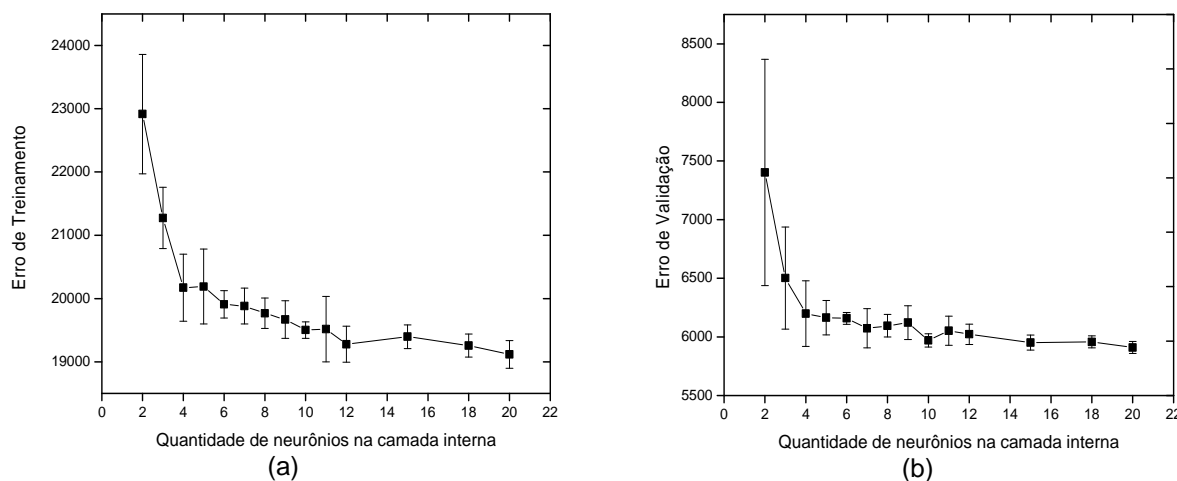


Figura 4.34 – Evolução dos erros de (a) treinamento e (b) validação do estimador de estado FK otimizado com o algoritmo *Differential Evolution*.

Fonte: O autor (2011).

A partir da análise da Figura 4.34 é possível afirmar que o algoritmo *Differential Evolution* foi capaz de reduzir a função objetivo nas etapas de treinamento e validação do estimador de estado FK, à medida que a quantidade de neurônios da rede neural utilizada para a estimação dos elementos das matrizes Φ , Γ , e K do Filtro de Kalman aumentava. Observa-se nesta figura que na etapa de validação houve o decréscimo até o valor de 10 neurônios na camada interna da rede.

Novamente, foram feitas as análises de correlação e regressão linear entre as concentrações de biodiesel observada experimentalmente e estimada pelo Filtro de Kalman com estrutura composta pela rede neural compreendendo de 6 a 12 unidades de neurônios na camada interna.

Na Figura 4.35 apresentam-se os coeficientes de correlação linear entre as concentrações de EEAG medida experimentalmente e estimada pelo Filtro de Kalman otimizado com o algoritmo *Differential Evolution*.

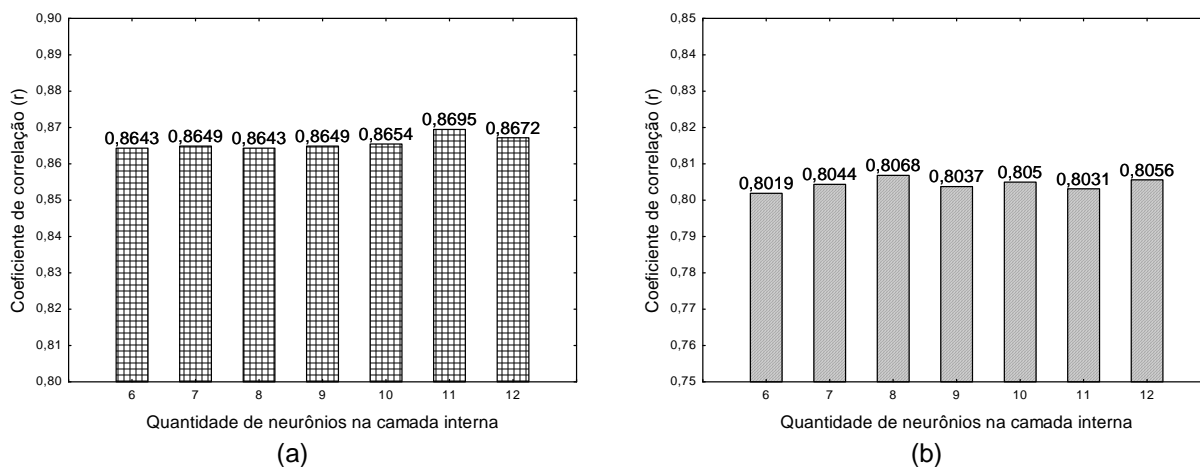


Figura 4.35 – Coeficientes de correlação linear entre a Concentração de EEAG medida experimentalmente e a Concentração de EEAG estimada nas etapas de (a) otimização e (b) validação do FK otimizado com o algoritmo *Differential Evolution*.

Fonte: O autor (2011).

A análise da Figura 4.35 faz possível a identificação da existência de correlação linear entre a concentração de biodiesel medida experimentalmente e a concentração de biodiesel estimada pelo Filtro de Kalman, pois o coeficiente de correlação linear apresentou-se relativamente próximo a 1. Desta forma, confirmada a existência da correlação linear, foi possível fazer a análise de regressão linear.

Nas Figuras 4.36 a 4.42 estão apresentados os diagramas de dispersão com a reta de regressão e intervalo de predição de 95%, utilizados para as análises de regressão linear.

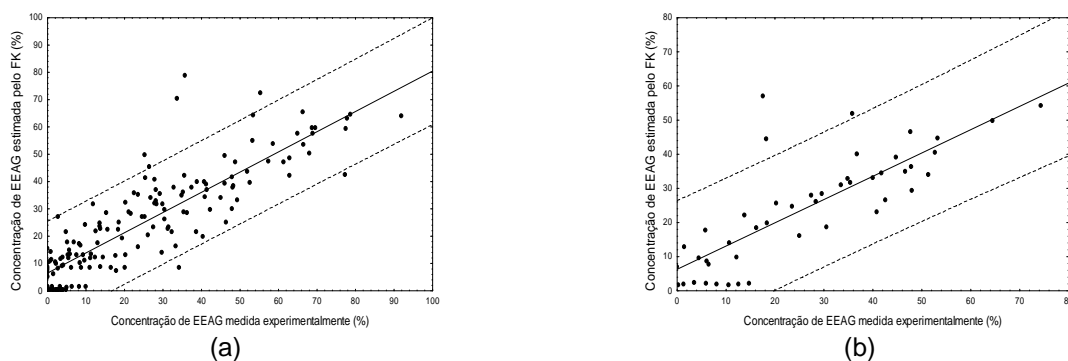


Figura 4.36 - Diagramas de dispersão Concentração de EEAG estimada pelo FK otimizado com *Differential Evolution* e com 6 neurônios na camada interna nas etapas de (a) treinamento e (b) validação versus Concentração de EEAG medida experimentalmente, com intervalo de predição de 95%.

Fonte: O autor (2011).

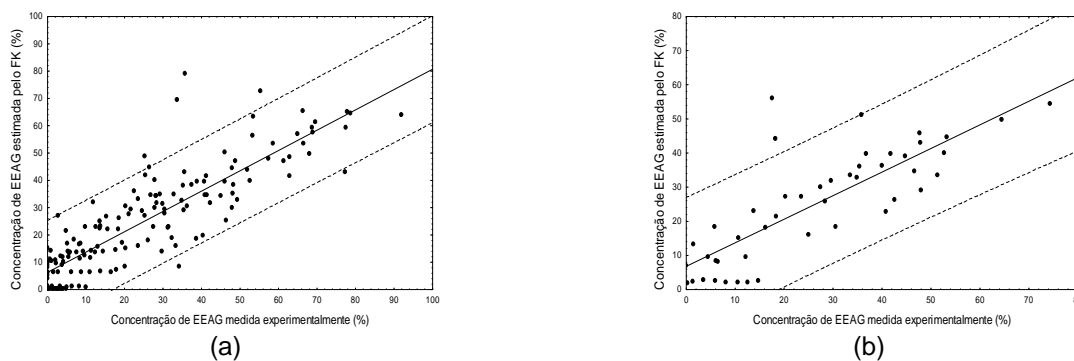


Figura 4.37 - Diagramas de dispersão Concentração de EEAG estimada pelo FK otimizado com *Differential Evolution* e com 7 neurônios na camada interna nas etapas de (a) treinamento e (b) validação versus Concentração de EEAG medida experimentalmente, com intervalo de predição de 95%.

Fonte: O autor (2011).

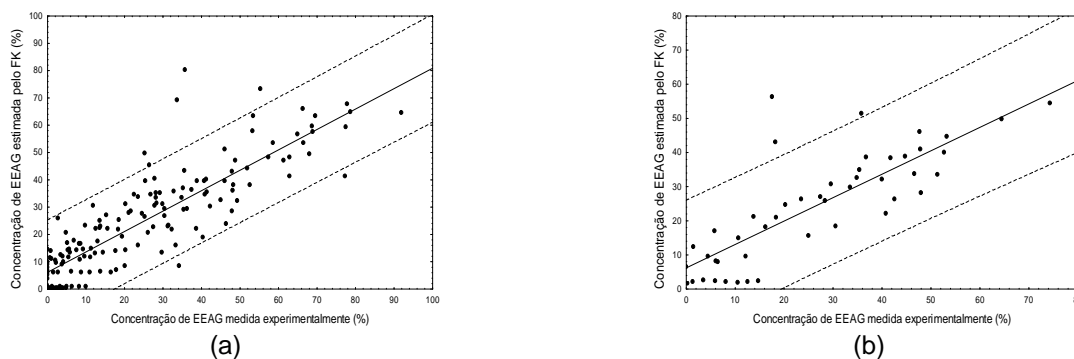


Figura 4.38 – Diagramas de dispersão Concentração de EEAG estimada pelo FK otimizado com *Differential Evolution* e com 8 neurônios na camada interna nas etapas de (a) treinamento e (b) validação versus Concentração de EEAG medida experimentalmente, com intervalo de predição de 95%.

Fonte: O autor (2011).

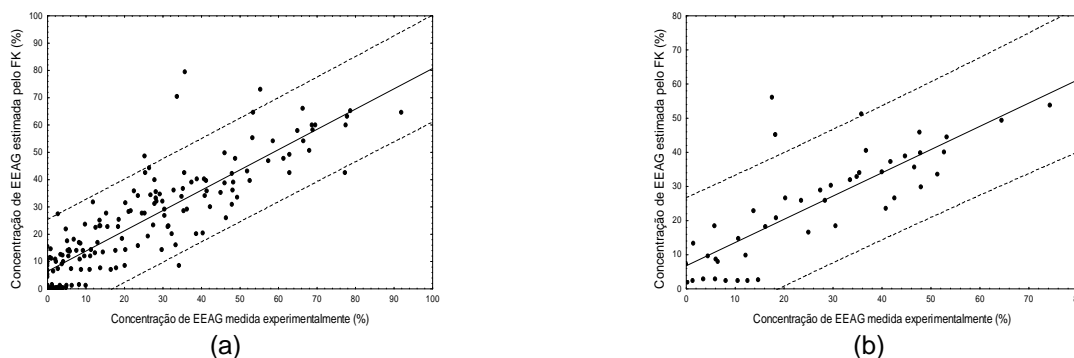


Figura 4.39 – Diagramas de dispersão Concentração de EEAG estimada pelo FK otimizado com *Differential Evolution* e com 9 neurônios na camada interna nas etapas de (a) treinamento e (b) validação versus Concentração de EEAG medida experimentalmente, com intervalo de predição de 95%.

Fonte: O autor (2011).

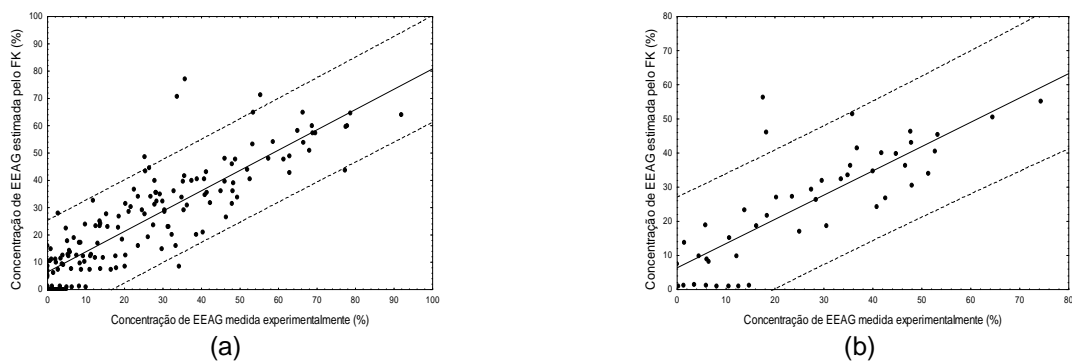


Figura 4.40 - Diagramas de dispersão Concentração de EEAG estimada pelo FK otimizado com *Differential Evolution* e com 10 neurônios na camada interna nas etapas de (a) treinamento e (b) validação *versus* Concentração de EEAG medida experimentalmente, com intervalo de predição de 95%.

Fonte: O Autor (2011).

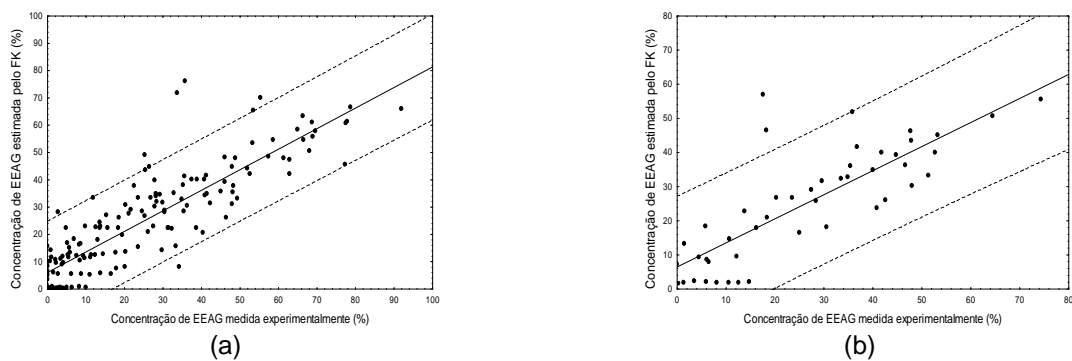


Figura 4.41 - Diagramas de dispersão Concentração de EEAG estimada pelo FK otimizado com *Differential Evolution* e com 11 neurônios na camada interna nas etapas de (a) treinamento e (b) validação *versus* Concentração de EEAG medida experimentalmente, com intervalo de predição de 95%.

Fonte: O Autor (2011).

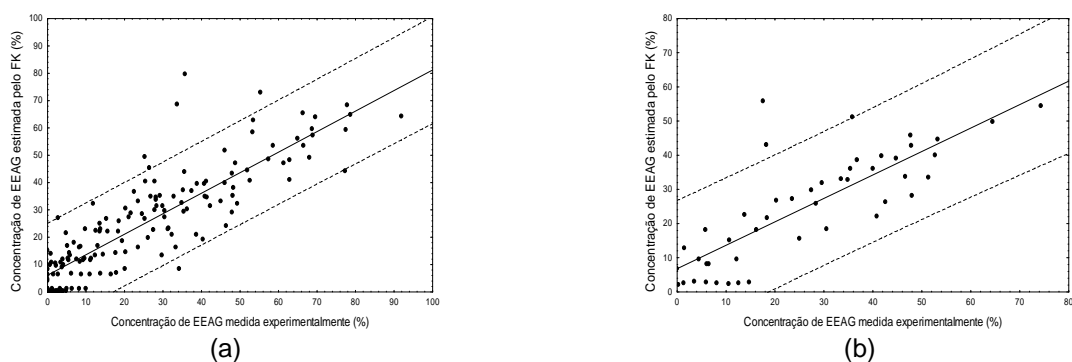


Figura 4.42 - Diagramas de dispersão Concentração de EEAG estimada pelo FK otimizado com *Differential Evolution* e com 12 neurônios na camada interna nas etapas de (a) treinamento e (b) validação *versus* Concentração de EEAG medida experimentalmente, com intervalo de predição de 95%.

Fonte: O autor (2011).

Analisando as Figuras 4.36 a 4.42 pode-se afirmar que o estimador de estado FK otimizado com o algoritmo *Differential Evolution* pode estimar de maneira razoável os valores de concentração de biodiesel de soja no produto final da transesterificação contínua a altas pressões, já que nos diagramas de dispersão tanto na etapa de treinamento, quanto na etapa de validação, a maioria dos pontos encontrou-se dentro do intervalo de predição.

Na figura 4.43 apresentam-se os coeficientes de determinação das retas de regressão expostas nas Figuras 4.36 a 4.42, para as curvas de treinamento e validação, respectivamente.

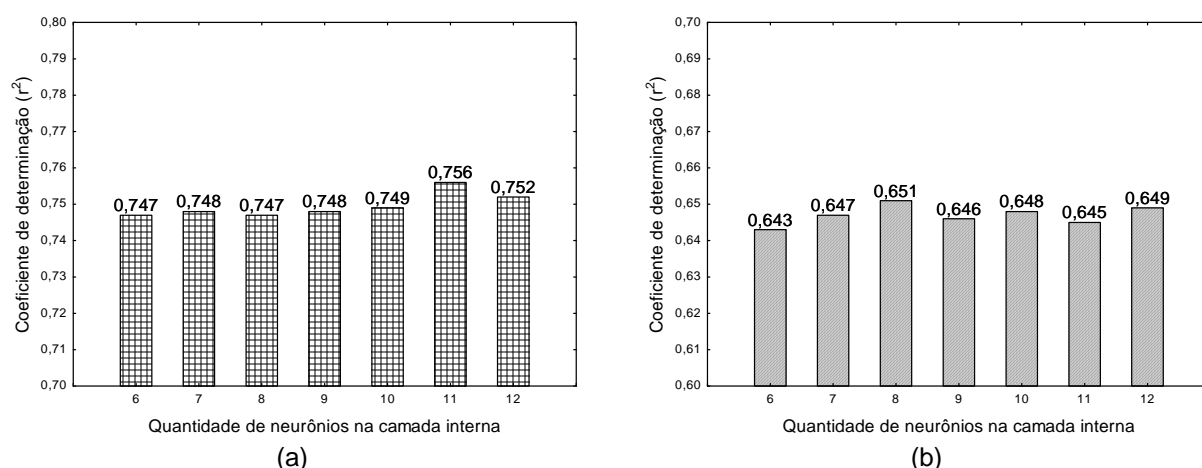


Figura 4.43 - Coeficientes de determinação para os diagramas de dispersão de concentração de EEAG medida experimentalmente *versus* concentração de EEAG estimada pelo FK otimizado com *Differential Evolution* nas etapas de (a) treinamento e a (b) validação.

Fonte: O autor (2011).

A partir da análise da figura 4.43 pode-se observar que os coeficientes de determinação apresentaram valores muito próximos. Desta maneira, pode-se afirmar que uma maior quantidade de neurônios na camada interna da rede neural não exerce influência sobre o ajuste do modelo aos dados experimentais de modo que não é justificado o uso de uma arquitetura compreendendo mais do que seis neurônios na camada interna.

Na Figura 4.44 está apresentado o diagrama de dispersão da Figura 4.36 (estimador de estado FK com seis neurônios na camada interna da rede neural utilizada para estimar os elementos das matrizes do FK) com a reta $x = y$ representada pela linha com símbolos.

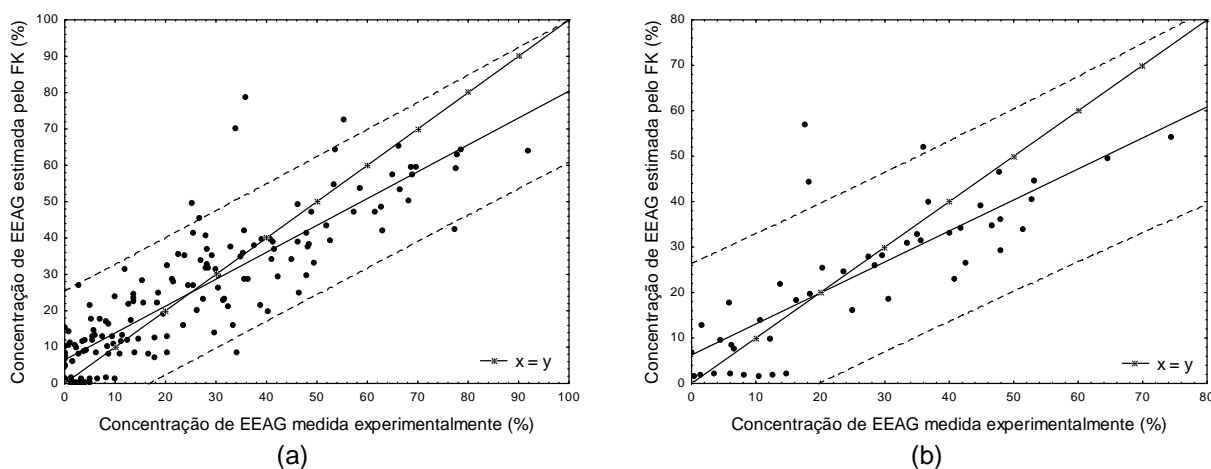


Figura 4.44 - Diagramas de dispersão Concentração de EEAG estimada pelo FK otimizado com *Differential Evolution* e com 6 neurônios na camada interna nas etapas de (a) treinamento e (b) validação versus Concentração de EEAG medida experimentalmente, com intervalo de predição de 95% e com a reta $x=y$.
Fonte: O autor (2011).

Analisando a Figura 4.44 pode-se observar que a linha de regressão da melhor estrutura do estimador de estado FK otimizado com *Differential Evolution* apresenta um desvio da reta $x = y$, da mesma forma que ocorreu quando o Filtro de Kalman foi otimizado com o algoritmo *Simulated Annealing*. Ainda assim, é possível notar que a linha de regressão obedece à tendência da reta com as respostas ideais.

4.4 COMPARAÇÃO ENTRE OS SENSORES VIRTUAIS

Como foi exposto anteriormente, adicionou-se um ruído *NSR* de 3% aos dados medidos de temperatura utilizados como entrada para o Estimador de estado FK. Com o objetivo de equiparar os dois sensores virtuais (Estimador de estado RNA e Estimador de estado FK), em questão de desempenho, adicionou-se o mesmo ruído à temperatura utilizada como variável de entrada para os Estimadores de estado RNA cujas estruturas apresentaram melhor desempenho para o caso deste estudo, ou seja, estrutura da rede neural compreendendo 9 (nove) neurônios na camada interna para a

rede treinada com *Simulated Annealing* e 8 neurônios na camada interna para a rede treinada com *Differential Evolution*.

Nas Figura 4.45 e 4.46 estão apresentados os diagramas de dispersão para as etapas de treinamento e validação da rede neural com nove neurônios na camada interna, treinada com *Simulated Annealing* e com oito neurônios na camada interna, treinada com *Differential Evolution*, respectivamente, e com as retas de regressão e $x = y$ e intervalo de predição de 95%, com adição de ruído *NSR* de 3% aos dados medidos de temperatura utilizados como entrada para o Estimador de estado RNA.

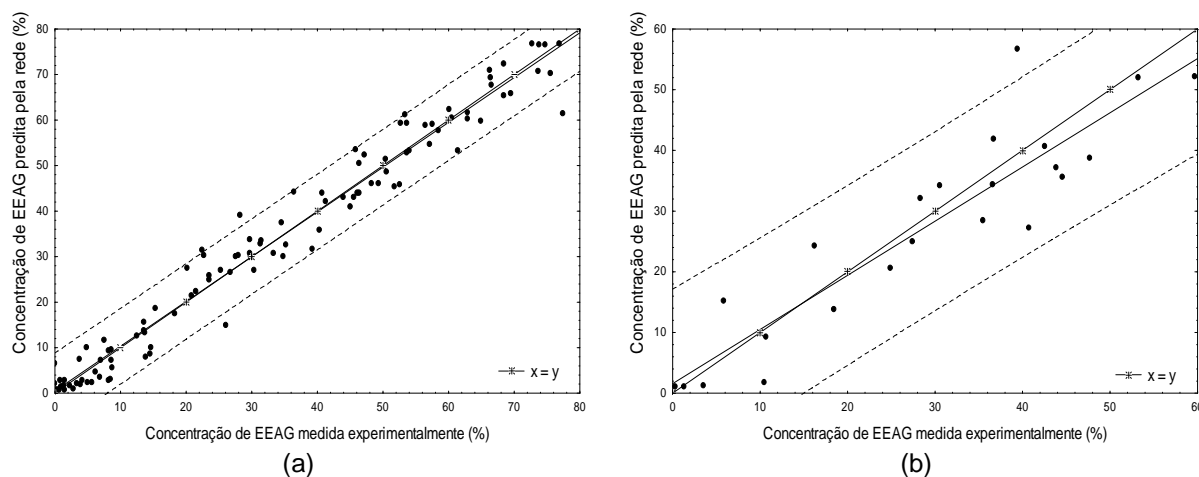


Figura 4.45 - Diagramas de dispersão Concentração de EEAG estimada pela RNA com adição de ruído *NSR* de 3% treinada com *Simulated Annealing*, com 9 neurônios na camada interna nas etapas de (a) treinamento e (b) validação versus Concentração de EEAG medida experimentalmente, com intervalo de predição de 95% e com a reta $x=y$.

Fonte: O autor (2011).

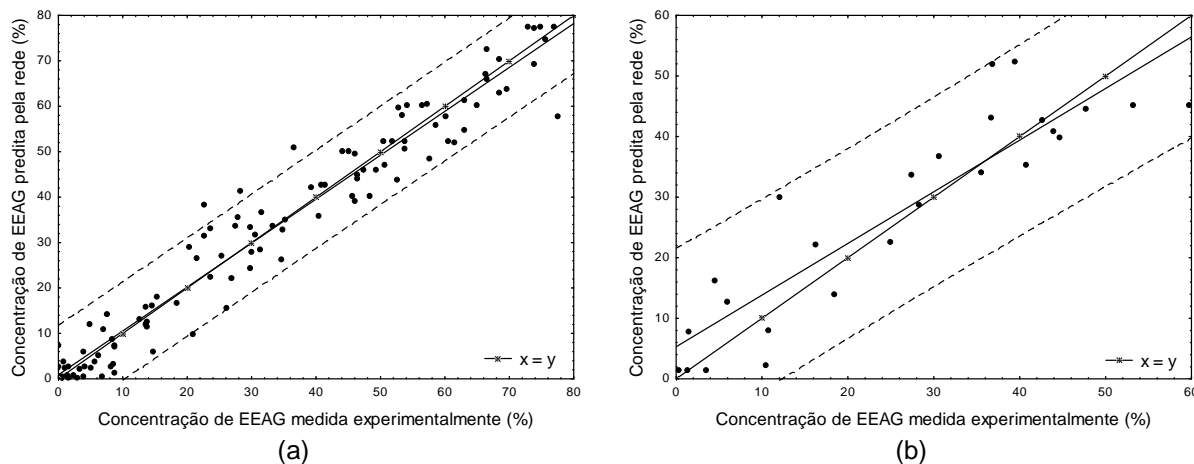


Figura 4.46 - Diagramas de dispersão Concentração de EEG estimada pela RNA com adição de ruído *NSR* de 3% treinada com *Differential Evolution* e com 8 neurônios na camada interna nas etapas de (a) treinamento e (b) validação *versus* Concentração de EEG medida experimentalmente, com intervalo de predição de 95% e com a reta $x=y$.

Fonte: O autor (2011).

A fim de verificar a influência da adição de ruído aos dados de temperatura, repete-se as Figuras 4.11 e 4.22 nas quais estão apresentados os diagramas de dispersão da rede neural com nove neurônios na camada interna treinada com *Simulated Annealing* e oito neurônios na camada interna, treinada com *Differential Evolution*, respectivamente.

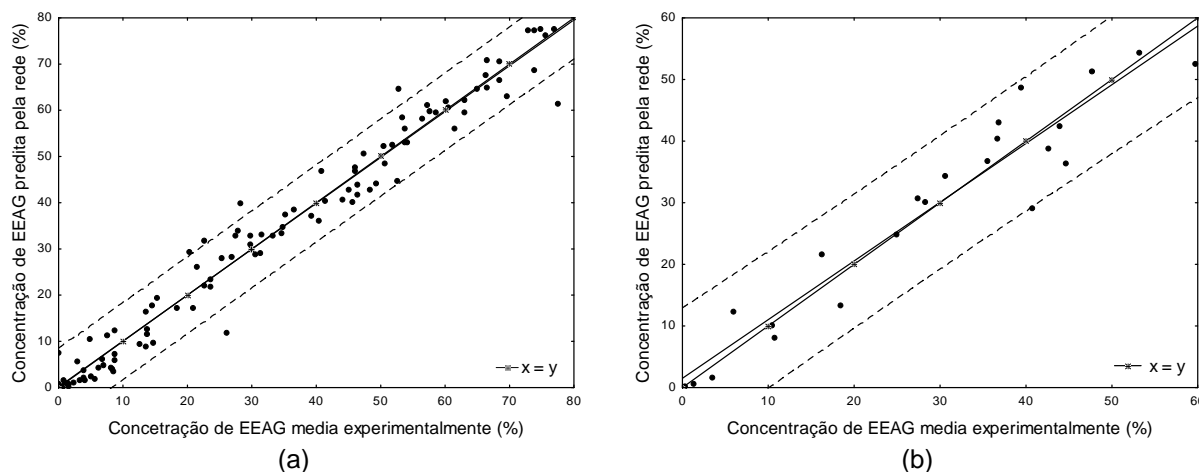


Figura 4.47 - Diagramas de dispersão Concentração de EEG predita pela rede neural treinada com *Simulated Annealing* e com 9 neurônios na camada interna nas etapas de (a) treinamento e (b) validação *versus* Concentração de EEG medida experimentalmente, com intervalo de predição de 95% e com a reta $x=y$.

Fonte: O autor (2011).

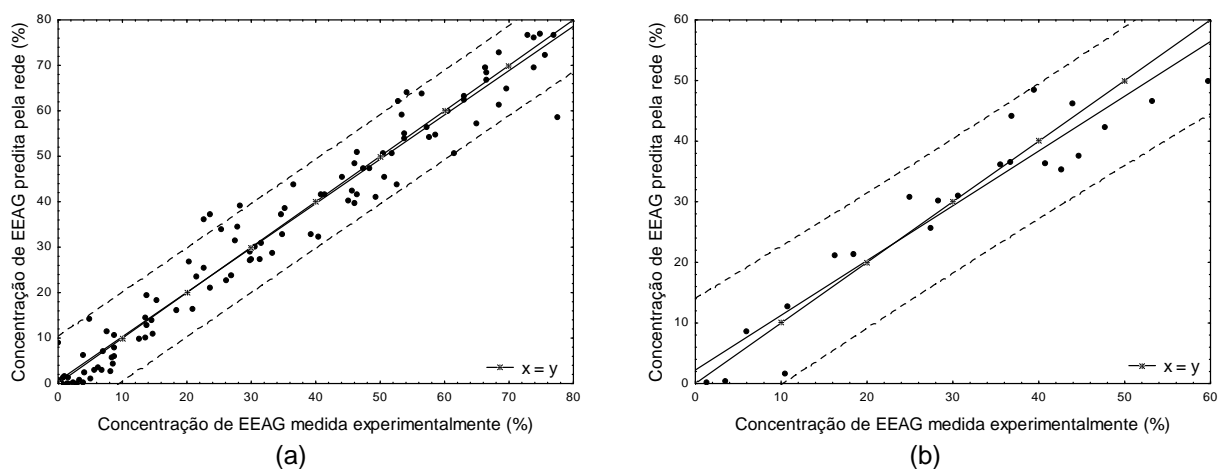


Figura 4.48 - Diagramas de dispersão Concentração de EEAG predita pela rede neural treinada com *Differential Evolution* e com 8 neurônios na camada interna nas etapas de (a) treinamento e (b) validação versus Concentração de EEAG medida experimentalmente, com intervalo de predição de 95% e com a reta $x=y$.

Fonte: O autor (2011).

Analisando as Figuras 4.45 e 4.11 pode-se afirmar que a adição de ruído exerce uma pequena influência sobre o modelo neural já que quando estas Figuras são comparadas percebe-se que, principalmente na etapa de validação, apesar de apresentar a mesma tendência, a reta de regressão da rede neural treinada com *Simulated Annealing* com adição de ruído *NRS* de 3%, apresenta maior inclinação, isto é, maior distância em relação a reta $x = y$. O mesmo pode ser afirmado em relação à rede neural treinada com *Differential Evolution* (vide Figuras 4.46 e 4.22).

Um parâmetro a ser observado a fim de comparação de desempenho dos sensores virtuais é o coeficiente de determinação (r^2), que representa o poder explicativo do modelo, de modo que quanto mais próximo de 1, maior é este poder. Os valores obtidos para este parâmetro estão apresentados na Tabela 4.1, para o Estimador de estado RNA com nove neurônios na camada interna treinado com *Simulated Annealing* e com oito neurônios na camada interna treinado com *Differential Evolution*, além do Estimador de estado FK treinado com *Simulated Annealing* e com *Differential Evolution*, ambos com seis neurônios na camada interna.

Tabela 4.1 – Coeficientes de determinação (r^2) obtidos para os Estimadores de Estado RNA e FK, com adição de ruído NSR de 3%.

		Coeficiente de determinação (r^2)			
		Treinamento		Validação	
		Estimador de Estado RNA	Estimador de Estado FK	Estimador de Estado RNA	Estimador de Estado FK
Algoritmo de treinamento	<i>Simulated Annealing</i>	0,9705	0,749	0,8096	0,643
	<i>Differential Evolution</i>	0,9493	0,747	0,8162	0,643

Fonte: O Autor (2012).

A análise da Tabela 4.1 leva a observação de que, tanto quando otimizado com o algoritmo *Simulated Annealing* como quando treinado com *Differential Evolution*, o modelo do Estimador de Estado baseado em Rede Neural Artificial, apresentou maior poder explicativo, já que apresentou valor de coeficiente de determinação mais próximo de 1.

O pior desempenho do estimador de estado FK pode estar associado ao seu caráter recursivo onde a concentração de éster etílico predita é utilizada para o cálculo da próxima concentração. Essa característica recursiva pode estar causando uma propagação de erros, o que não ocorre com o estimador de estado RNA.

Outro fato que pode ser levado em conta é que a rede neural do estimador de estado RNA possui apenas uma única unidade na sua camada de saída, enquanto que a rede neural do estimador de estado FK possui oito unidades na camada de saída. Assim, acredita-se que houve uma maior dificuldade para a rede neural do estimador FK prever com precisão suas variáveis de saída, comparada com a rede neural do estimador RNA.

Ao fato de o Estimador de Estado RNA ter apresentado maior coeficiente de determinação para as condições deste estudo, soma-se o fato de, uma forma geral,

este estimador apresentar uma estrutura mais robusta, porém menos complexa quando comparada à estrutura do Estimador de Estado FK.

5 CONCLUSÃO

Este trabalho abordou o desenvolvimento de dois sensores virtuais, um baseado em redes neurais artificiais e outro baseado em redes neurais artificiais e Filtro de Kalman, para a estimação da concentração de biodiesel de óleo de soja no produto da transesterificação etílica em reator tubular a altas pressões e temperaturas. Foi avaliado também o desempenho de dois algoritmos para a otimização dos sensores virtuais, *Simulated Annealing* e o *Differential Evolution*. Para tanto, foram usados dados disponíveis na literatura com temperatura de reação variando de 200 °C a 375 °C, pressão variando de 7 MPa a 20 MPa, razão molar de óleo para etanol variando de 1:10 a 1:100 e tempo de residência da mistura reacional no reator variando de 4,8 a 52,5 minutos.

Como principais conclusões dos resultados obtidos cabe ressaltar:

- A análise da matriz de correlação dos dados justifica a utilização de modelos empíricos não lineares no desenvolvimento dos sensores virtuais, já que pôde ser observado um comportamento não linear entre as variáveis deste problema;
- O estimador de estado RNA apresentou melhor desempenho com uma estrutura compreendendo 9 neurônios na camada interna da rede quando treinado com o algoritmo *Simulated Annealing* e 8 neurônios na camada interna quando treinado com *Differential Evolution*, porém, apesar da menor estrutura, o segundo algoritmo de otimização apresentou maior função objetivo;
- O estimador de estado FK apresentou desempenho muito similar tanto quando otimizado com *Simulated Annealing* como quando otimizado com *Differential Evolution*, de forma que para ambos a estrutura da rede neural compreendeu 6 neurônios na camada interna e inclusive o valor da função objetivo não apresentou variação significativa para estas estruturas;

- De uma maneira geral, o estimador de estado RNA apresentou melhor desempenho do que o estimador de estado FK já que no primeiro o modelo neural apresentou melhor ajuste aos dados experimentais, isto é, apresentou maior coeficiente de determinação (r^2);
- As análises de correlação e regressão linear conferiram confiabilidade e segurança à análise e escolha da arquitetura do sensor virtual com melhor desempenho;
- Para as condições deste estudo o estimador de estado RNA, independentemente dos algoritmos de otimização utilizados, foi capaz de prever de forma satisfatória a concentração de biodiesel de soja no produto da transesterificação etílica contínua a altas pressões e temperaturas, e pode ser usado para inferir esta variável em um sistema de supervisão e controle deste processo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALAMU, O. J.; DEHINBOM, O.; SULAIMAN, A. M. Production and Testing of Coconut Oil Biodiesel Fuel and its Blend. **Leonardo Journal of Sciences**, n. 16, v. 16, p. 95-104, 2010.

ÁVILA, S. L. **Algoritmos Genéticos Aplicados na Otimização de Antenas Refletora**. 98 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Elétrica) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2002.

BALABIN R. M.; LOMAKINA, E. I.; SAFIEVA, R. Z. Neural network (ANN) approach to biodiesel analysis: Analysis of biodiesel density, kinematic viscosity, methanol and water contents using near infrared (NIR) spectroscopy. **Fuel**. v. 90, p. 2007–2015, 2011.

BAROUTIAN, S.; KHEIREDDINE, A.; RAMAN, A. A. A.; SULAIMAN, N. M. N. Prediction of Palm Oil-Based Methyl Ester Biodiesel Density Using Artificial Neural Networks. **Journal of Applied Sciences**. v. 8, n. 10, p. 1938-1943, 2008.

BAUGHMAN, D. R.; LIU, T. A. **Neural Networks in Bioprocess and Chemical Engineering**. 1 ed. Academic Press, 1995.

BERGAMASCHI, P. R.; BONFIM, I. P. O Método de Otimização Evolução Diferencial: uma análise dos parâmetros – fator de perturbação e probabilidade de cruzamento. **Anais do II Simpósio de Matemática e Matemática Industrial**, v. 1, 2010.

BERTOLDI, C.; SILVA, C.; BERNARDON, J. P.; CORAZZA, M. L.; CARDOZO FILHO L.; OLIVEIRA, J. V.; CORAZZA, F. C. Continuous Production of Biodiesel from Soybean Oil in Supercritical Ethanol and Carbon Dioxide as Cosolvent. **Energy & Fuels**, v. 23, p. 5165–5172, 2009.

Biocombustíveis (ANP). Resolução n. 7, de 19 de março de 2008. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 20 mar. 2008. Disponível em: <<http://www.in.gov.br/visualiza/index.jsp?data=20/03/2008&jornal=1&pagina=37&totalArquivos=108>>. Acesso em: 04/02/2011.

BIODIESELBR. **O que é Biodiesel?** Disponível em: <<http://www.biodieselbr.com/biodiesel/definicao/o-que-e-biodiesel.htm>>. Acesso em: 15/03/2011b.

BIODIESELBR. **Vantagens do Biodiesel** Disponível em: <<http://www.biodieselbr.com/biodiesel/vantagens/vantagens-biodiesel.htm>>. Acesso em: 15/03/2011a.

BISHOP, C. M. Neural networks and their applications. **Review of Scientific Instruments**. v. 65, n.6, p. 1803-1832, 1994.

BITENCOURT, H, Jr. **Métodos de estimação recursiva baseados no Filtro de Kalman aplicados a sistemas não-lineares**. 150 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Elétrica) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2003.

BRAGA, A. P.; CARVALHO, A. P. L. F.; LUDEMIR, T. B. **Fundamentos de redes neurais artificiais**. Rio de Janeiro: 11ª Escola de Computação, 1998.

BRASIL. Lei n. 11.097, de 13 de janeiro de 2005. Dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira; altera as Leis n. 9.478, de 6 de agosto de 1997, 9.847, de 26 de outubro de 1999 e 10.636, de 30 de dezembro de 2002; e dá outras providências. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 14 jan. 2005. Disponível em <<http://www.in.gov.br/imprensa/visualiza/index.jsp?jornal=1&pagina=8&data=14/01/2005>>. Acesso em: 02/02/2011.

BRASIL. Ministério de Minas e Energia. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). **Biocombustíveis**. Brasília, DF. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/?pg=33972&m=&t1=&t2=&t3=&t4=&ar=&ps=&cachebust=1296696492354>>. Acesso em: 02/02/2011a.

BRASIL. Ministério de Minas e Energia. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). **Biodiesel – Introdução**. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/?pg=40787&m=&t1=&t2=&t3=&t4=&ar=&ps=&cachebust=1297270002977>>. Acesso em: 02/02/2011b.

BRASIL. Ministério de Minas e Energia. Conselho Nacional de Política Energética (CNPE). Resolução n. 6, de 16 de setembro de 2009. Estabelece em cinco por cento, em volume, o percentual mínimo obrigatório de adição de biodiesel ao óleo diesel comercializado ao consumidor final, de acordo com o disposto no art. 2º da Lei n. 11.097, de 13 de janeiro de 2005. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 26 out. 2009. Disponível em: <<http://www.in.gov.br/imprensa/visualiza/index.jsp?jornal=1&pagina=99&data=26/10/2009>>. Acesso em: 04/02/2011.

BRUSAMARELO, C. Z.; ROSSET, E.; CÉSARO, A.; TREICHEL, H.; OLIVEIRA, D.; MAZUTTI, M. A.; LUCCIO, M. Di, OLIVEIRA, J. V. Kinetics of lipase-catalyzed synthesis of soybean fatty acid ethyl esters in pressurized propane. **Journal of Biotechnology**, n. 2, v. 147, p. 108-115, 2010.

BUNYAKIAT, K.; MAKMEE, S.; SAWANGKEAW, R.; NGAMPRASERTSITH, S. Continuous production of biodiesel via transesterification from Vegetable Oils in supercritical methanol. **Energy & Fuels**, v. 20, p. 812-817, 2006.

CAMPANELLI P.; BANCHERO, M.; MANNA, L. Synthesis of biodiesel from edible, non-edible and waste cooking oils via supercritical methyl acetate transesterification. **Fuel**, v. 89, p. 3675–3682, 2010.

CAO, W.; HAN, H.; ZHANG, J. Preparation of biodiesel from soybean oil using supercritical methanol and co-solvent. **Process Biochemistry**, v. 40, p. 3148-3156, 2005.

CHANG, H. M.; LIAO, H. F.; LEE, C. C.; SHIEH, C. J. Optimized synthesis of lipase-catalyzed biodiesel by Novozym 435. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 80, p. 307–312, 2005.

CHENG, B.; TITTERINGTON, D. M. Neural Networks: A Review from a Statistical Perspective. **Statistical Science**, v. 9, n. 1, p. 2-54, 1994.

CORAZZA, F. C. **Estimação de Estado e controle Ótimo em um Secador Industrial de Gelatina – Análise de Viabilidade Técnica**. 123 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2004.

CRAWFORD, J. W.; CRAWFORD, J. M. CRAFTS, R. **Transesterification of oil to form biodiesel**. US059512, 2007.

DABDOUB, M. J.; BRONZEL, J. L. Biodiesel: visão crítica do status atual e perspectivas na academia e na indústria. **Química Nova**, n. 3, v. 32, p. 776-792, 2009.

DARNOKO, D.; CHERYAN, M. Kinetics of palm oil Transesterification in a Batch Reactor. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 77, p. 1263-1266, 2000.

DAS, S.; SUGANTHAN, P. N. Differential Evolution: A Survey of the State-of-the-Art. **IEEE Transactions on Evolutionary Computation**, v. 15, n. 1, 2011.

DEMIRBRAS, A. Biodiesel from vegetable oils via transesterification in supercritical methanol. **Energy Conversion and Management**, v. 43, p. 2349–2356, 2002.

DEMIRBRAS, A. **Biodiesel: a realistic fuel alternative for diesel engines**. 1ª edição. Londres: Editora Springer, 2008.

DHAKAL, S.; WU, J.; CHEN, J.; PENG, Y. Prediction of egg's freshness using backward propagation neural network. *Applied Engineering in Agriculture*. v. 27, n. 2, p. 279-285, 2011.

DRÉO, J.; SIARRY, P.; PÉTROWSKI, A.; TAILLARD, E. **Metaheuristics for Hard Optimization: Methods and Cases Studies**. / trad. Amitava Chatterjee. Berlim: Springer-Verlag, 2006.

DUZ, M. Z.; SAYDUT, A.; OZTURK, G.. Alkali catalyzed transesterification of safflower seed oil assisted by microwave irradiation. **Fuel Processing Technology**. v. 92, p. 308–313, 2011.

EFTAXIAS, A.; FONT, J.; FORTUNY, A.; GIRALT, J.; FABREGAT, A.; STBER, F. Kinetic modelling of catalytic wet air oxidation of phenol by simulated annealing. **Applied Catalysis B: Environmental**. v. 33, p. 175-190, 2001.

EYNG E.; DA SILVA F. V.; PALÚ F.; FILETI A. M. F. Neural Network Based Control of an Absorption Column in the Process of Bioethanol Production. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 52, n. 4, p. 961-972, 2009.

FERRARI, R. A.; OLIVEIRA, V. S.; SCABIO, A. Biodiesel de soja - Taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia. **Química Nova**, n. 1, v. 28, p. 19-23, 2005.

FREEDMAN, B.; BUTTERFIELD, R.O.; PRYDE, E. H. Transesterification Kinetics of Soybean Oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 63, p 1375-1380 1986.

FUKUDA, H.; KONDO, A.; NODA, H. **Biodiesel** Fuel Production by Transesterification of Oils. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, v. 92, p. 405-416, 2001.

GERIS, R.; SANTOS, A. C. dos; AMARAL, B. A.; MAIA, I. S.; CASTRO, V. D.; CARVALHO, J. R. M. Biodiesel de soja – Reação de Transesterificação para aulas práticas de Química Orgânica. **Química Nova**, n. 5, v. 30, p. 1369-1373, 2007.

GONZAGA, J. C. B.; MELEIRO, L. A. C.; KIANG, C.; MACIL-FILHO R. ANN-Based soft-sensor for real-time process monitoring and control industrial polymerization process. **Computers and Chemical Engineering**. v. 33, p. 43 – 49, 2009.

GUILHERME, R. T. G. **Sensor virtual para estimação de temperatura do óleo em motores de combustão interna de automóveis**. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Universidade de São Paulo – USP, São Paulo, 2006.

HAJEK, B. A tutorial survey of theory and applications of Simulated Annealing. 24th Conference on Decision and Control. Ft. Lauderdale, 1985

HAYKIN, S. **Redes Neurais: princípios e prática** / Simon Haykin; trad. Paulo Martins Engel. 2 ed. Porto Alegre: Bookman, 2001.

HE, H.; SUN, S.; WANG, T. ZHU, S. Transesterification Kinetics of Soybean Oil for Production of Biodiesel in Supercritical Methanol. **Journal of the American oil Chemists' Society**, n. 4, v. 84, p. 399-404, 2007b.

HE, H.; TAO, W.; ZHU, S. Continuous production of biodiesel from vegetable oil using supercritical methanol process. **Fuel**, v. 88, p. 442-447, 2007a.

HEDEGARD, M.; WIK, T. An online method for estimation of degradable substrate and biomass in an aerated activated sludge process. **Water Research**, v. 45, p. 6308-6320, 2011.

ILKILIÇ, C.; AYDIN, S.; BEHCET, R.; AYDIN, H. Biodiesel from safflower oil and its application in a diesel engine. **Fuel Processing Technology**, v. 92, p. 356-362, 2011.
JAIN, A. K.; MAO, K. Artificial Neural Networks: A Tutorial. **IEEE Computes**. v. 29, n. 3, p. 31-44, 1996.

JAIN, S.; SHARMA, M. P. Kinetics of acid base catalyzed transesterification of *Jatropha curcas* oil. **Bioresource Technology**, n. 20, v. 101, p. 7701-7706, 2010.

JAMES, S. C.; LEGGE, R. L.; BUDMAN, H. On-line estimation in bioreactors: A review. **Reviews in Chemical Engineering**, v. 16, n. 4, p. 311-340, 2000.

JULIER, S.; UHLMANN, J.. A **new extension of the Kalman Filter to nonlinear systems**. In Proceedings of Aerosense: The 11th International Symposium on Aerospace/Defence Sensing, Simulation and Controls, Orlando, 1997.

KALMAN, R. E. A New Approach to Linear Filtering and Prediction Problems. Transaction of the ASME - **Journal of Basic Engineering**, p. 35-45, 1960.

KALOGIROU, S. A. Artificial intelligence for the modeling and control of combustion processes: a review. **Progress in Energy and Combustion Science**. v. 29, p. 515-566, 2003.

KASIM, N. S., TSAI, T., GUNAWAN, S., JU, Y. Biodiesel production from rice bran oil and supercritical methanol. **Bioresource Technology**, v. 100, p. 2399-2403, 2009.

KHOSROWSHAHI, F., Innovation in artificial neural network learning: Learn-On-Demand methodology. **Automation in Construction**, v. 20, p. 1204-1210, 2011.

KIM, S.; KIM, K. Y.; HUANG, C. H. Estimation of time-dependent reaction coefficient with extended Kalman filter approach. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 18, pp. 349-354. , 2012.

KIRKPATRICK, S.; GELATT; C. D. Jr.; VECCHI, M. P. Optimization by Simulated Annealing. **Science**, v. 220, n. 4598, p. 671-680, 1983.

KO, Y. D.; SHANG, H. A neural network-based soft sensor for particle size distribution using image analysis. **Powder Technology**, v. 212, p. 359-366, 2011.

KUCEK, K. T. **Otimização da transesterificação etílica do óleo de soja em meio alcalino**. 123 f. Dissertação (Mestrado em Química Orgânica) - Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2004.

KUSDIANA, D.; SAKA, S. Biodiesel fuel rapeseed oil as prepared in supercritical methanol. **Fuel**, v. 80, p. 225-231, 2001a.

KUSDIANA, D.; SAKA, S. Kinetics of transesterification in rapeseed oil to biodiesel fuel as treated in supercritical methanol, **Fuel**, v. 80, p. 693-698, 2001b.

LIMA, P. C. R. **O biodiesel e a inclusão social**. Disponível em: <http://apache.camara.gov.br/portal/arquivos/Camara/internet/publicacoes/estnottec/pdf/2004_676_Estudo.pdf>. Acesso em: 11/03/2011.

LISBOA H. M.; PAGÉ T.; GUY C. Aplicações do nariz eletrônico nas indústrias e na gestão de odores. **Estudos Tecnológicos**, v. 5, n. 2, p. 195-211, 2009.

LOTUFO, F. A; GARCIA, C. Sensores virtuais ou soft sensors: uma introdução. **7th Brazilian Conference on Dynamics, Control and Application**, 2008.

MA, F.; HANNA, M. A. Biodiesel production: a review. **Bioresource Technology**, n. 1, v. 70, p.1-15, 1999.

MACEDO, G. A.; MACEDO, J. A. Biodiesel: Produção de biodiesel por transesterificação de óleos vegetais. **Biotecnologia Ciência & Desenvolvimento**, v. 32, p. 38-46, 2004.

MARCHETTI, J. M.; MIGUEL, V. U.; ERRAZU, A. F. Possible methods for biodiesel production. **Renewable & Sustainable Energy Reviews**, v. 11, p. 1300-1311, 2007.

MARCHETTI, J. M.; PEDERNEIRA M. N.; SCHIBB, N. S. Production of biodiesel from acid oil using sulfuric acid as catalyst: kinetics study. **International Journal of Low-Carbon Technologies**, v. 6, p. 38-43, 2010.

MARULANDA, V. F.; ANITESCU, G.; TAVLARIDES, L.L.. Biodiesel Fuels through a Continuous Flow Process of Chicken Fat Supercritical Transesterification. **Energy & Fuels**, v. 24, p. 253–260, 2010.

MAYBECK, P.S. **Stochastic Models, Estimation and Control**. 1 Ed. Academic Press, Nova Iorque, 1979.

MEIRELLES, F. S. **Biodiesel**. Brasília, 2003. Disponível em <<http://www.forumdeenergia.com.br/nukleo/pub/biodiesel.pdf>>. Acesso em: 11/03/2011 2011.

METROPOLIS, M.; ROSENBLUTH, A.W.; ROSENBLUTH, M.N.; TELLER, A.H. Equation of State Calculations by Fast Computing Machines. **Journal of Chemical Physics**. v.21, n. 6, p. 1087-1092, 1953.

MITTELBAACH, M.; TRITTHART, P.; JUNEK, H. Diesel fuel derived from vegetable oils, II: emission tests using rape oil methyl ester. **Energy in Agriculture**, v.4, p.207-215, 1985.

MJALLI, F. S.; SAN, L. K.; YIN, K. C.; HUSSAIN, M. A. Dynamics and Control of a Biodiesel Transesterification Reactor. **Chemical Engineering & Technology**, n. 1, v. 32, p. 13-26, 2009.

MOHLER, I.; GALINEC, G.; HÖBLING, N.; BOLF, N.; UJEVIC, Z. Soft sensors for diesel fuel property estimation. **Chemical Engineering Transactions**. v. 21, p. 1423 – 1428, 2010.

NARENDRA, K. S.; PARTHASARATHY, K. Identification and Control of Dynamical Systems Using Neural Networks. **IEEE Transactions on neural networks**. v. 1, n. 1, 1990.

NETO, B. B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. 4 ed. Porto Alegre: Bookman, 2010.

PARENTE, E. J. de S. **Biodiesel: Uma Aventura Tecnológica num País Engraçado**. 1ª edição. Fortaleza: Tecbio, 2003.

PINTO, A. C.; GUARIEIRO, L. L. N.; REZENDE, M. J. C.; RIBEIRO, N. M.; TORRES, E. A.; LOPES, W. A.; PEREIRA, P. A. P.; ANDRADE, J. B. Biodiesel: An Overview. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, n. 6B, v. 16, p. 1313-1330, 2005.

PNPB. Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel. Disponível em: <http://www.biodiesel.gov.br/docs/Folder_biodiesel_portugues_paginado.pdf>. Acesso em: 06/02/2011.

PRATES, C. P. T.; PIEROBON, E. C.; COSTA, R. C. Biocombustíveis – Formação do mercado de biodiesel no Brasil. BNDES Setorial. Rio de Janeiro, n. 25, p. 39-64. Mar/2007. Disponível em: <www.bndes.gov.br/conhecimento/bnset/set2502.pdf>. Acesso em: 11/03/2011.

PRESS, W.H., TEUKOLSKY, S.A., VETTERLING, W.T., FLANNERY, B.P. **Numerical Recipes in FORTRAN: the art of scientific computing**. 2 ed. Cambridge University Press, 1992.

QIU, F.; LI, Y.; YANG, D.; LI X.; SUN P. Biodiesel production from mixed soybean oil and rapeseed oil. **Applied Energy**, v. 88, p. 2050–2055, 2011.

RAMEZANI, K.; ROWSHANZAMIR, S.; EIKANI, M. H. Castor oil transesterification reaction: A kinetic study and optimization of parameters. **Energy**, n. 10, v. 35, p. 4142-4148, 2010.

RAMOS, L. P.; KUCEK, K. T.; DOMINGOS, A. K.; WILHEIM, H. M.; Biodiesel: Um projeto de sustentabilidade econômica e sócio-ambiental para o Brasil. **Biotecnologia Ciência & Desenvolvimento**, v. 31, p. 27-37, 2003.

RIVERA, E.A.C.; FARIAS, F.J.; ATALA, D.J.P; ANDRADE, Rafael Ramos de; COSTA, A.C; MACIEL FILHO, Rubens. Development and implementation of an automated monitoring system for improved bioethanol production. **Chemical Engineering Transactions**, v. 18, p. 451-456, 2009.

RODRIGUES, A. N.; PAIVA, A.; SILVA, M. G. da; SIMÕES, P.; BARREIROS, S. Continuous enzymatic production of biodiesel from virgin and waste sunflower oil in supercritical carbon dioxide. **The Journal of Supercritical Fluids**, n. 3, v. 56, p. 259-264, 2010.

ROSSI, C. C. R. S.; CARDOZO-FILHO, L.; GUIRARDELLO, R. Parameter Estimation and Thermodynamic Model Fitting for Components in Mixtures for Bio-diesel Production. **Chemical Engineering Transactions**. v. 25, p. 1019 – 1024, 2011.

SANCHEZ, F.; VASUDEVAN, P. T. Enzyme Catalyzed Production of Biodiesel From Olive Oil. **Applied Biochemistry and Biotechnology**. n. 1, v. 135, p. 1-14, 2006.

SCHMIDT, S. F. Kalman Filter: Its Recognition and Development for Aerospace Applications. **J. GUID. AND CONTR.** v. 4, n. 1, pp. 4-7. 1981.

SCHUCHARD, U.; GARCIA, C. M.; TEIXEIRA, S.; MARCINIUK, L. L. **Matérias-primas alternativas para produção de biodiesel por catálise ácida.** In: I Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia do Biodiesel, 2006. Disponível em: <<http://www.biodiesel.gov.br/docs/congressso2006/producao/primas36.pdf>>. Acesso em: 12/03/2011.

SCHUCHARDT, U., SERCHELI, R., VARGAS R. M. Transesterification of vegetable oils: a review. **Journal of Brazilian Chemical Society**, v.9, p.199-210, 1998.

SCHWAB, A. W.; BAGBY, M. O.; FEEDMAN, B. Preparation and properties of diesel fuels from vegetable oils. **Fuel**, v. 66, p. 1372-1378, 1987.

SHEHATA, M. S.; RAZEK, S. M. A. Experimental investigation of diesel engine performance and emission characteristics using jojoba/diesel blend and sunflower oil. **Fuel**, v. 90, p. 886–897, 2011.

SILVA, C. da. **Produção contínua de biodiesel por transesterificação não catalítica de óleo de soja.** Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Setor de Ciências Exatas, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2009.

SILVA, C. da. **Produção de ésteres etílicos por transesterificação não catalítica de óleo de soja.** Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) - Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões – URI, Erechim, 2007.

SILVA, C. da; CASTILHOS, F. de; OLIVEIRA, J. V.; CARDOZO, L. FILHO. Continuous production of soybean biodiesel with compressed ethanol in a microtube reactor. **Fuel Processing Technology**, v. 91, p. 1274-1281, 2010.

SILVA, C. da; WESCHENFELDER, T. A.; ROVANI, S.; CORAZZA, F. C.; CORAZZA M. L.; DARIVA, C.; OLIVEIRA, J. V. Continuous Production of Fatty Acid Ethyl Esters from Soybean Oil in Compressed Ethanol. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 46, p. 5304-5309, 2007.

SILVA, P. R. F.; FREITAS, T. F. S. Biodiesel: o ônus e o bônus de produzir combustível. **Ciência Rural** v. 38, n. 3, p. 843-851, 2008.

SILVA, R. **Energias renováveis**. Boletim do Observatório Ambiental Alberto Ribeiro Lamego, n. 1, v. 1, Campos dos Goytacazes, RJ: Essentia Editora, 2007. Disponível em: < <http://www.essentiaeditora.iff.edu.br/index.php/boletim/article/viewFile/209/192>>. Acesso em: 14/03/2011.

STORN, R. On the Usage of Differential Evolution for Function Optimization. **IEEE Fuzzy Information Processing Society**, p. 519 – 523, 1996.

STORN, R.; PRICE, K. Differential Evolution – A Simple and Efficient Heuristic for Global Optimization over Continuous Spaces. **Journal of Global Optimization**, n. 11, p. 341-359, 1997.

SUAREZ, P. A. Z; MENEGHETTI, S. M. P. 70º ANIVERSÁRIO DO BIODIESEL EM 2007: EVOLUÇÃO HISTÓRICA E SITUAÇÃO ATUAL NO BRASIL. **Química Nova**, n. 8, v. 30, p. 2068-2071, 2007.

SUPPES, G. J.; DASARI, M. A.; DOSKOCIL, E. J.; MANKIDY, P.J.; GOFF, M. J. Transesterification of soybean oil with zeolite and metal catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 257, p. 213-223, 2004.

TANG, Z. Y.; WANG, L. Y.; YANG, J. G. Transesterification of the crude *Jatropha curcas* L. oil catalyzed by micro-NaOH in supercritical and subcritical methanol. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 109, p. 585-590, 2007.

TAPASVI, D.; WIESENBERN, D.; GUSTAFSON, C. **Process Modeling Approach for Evaluating the Economic Feasibility of Biodiesel Production**. In: North Central ASAE/CSAE Conference, 2004.

TRENTIN, C. M.; LIMA A. P.; , I. P.; CASTILHOS F. de; MAZUTTI M. A.; OLIVEIRA, J. V. Continuous catalyst-free production of fatty acid ethyl esters from soybean oil in microtube reactor using supercritical carbon dioxide as co-solvent. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 56, p. 283-291, 2011b.

TRENTIN, C. M.; LIMA A. P.; ALKIMIM, I. P.; CASTILHOS F. de; MAZUTTI M. A.; OLIVEIRA, J. V. Continuous production of soybean biodiesel with compressed ethanol in a microtube reactor using carbon dioxide as co-solvent. **Fuel Processing Technology**, v. 92, p. 952-958, 2011a.

TRIOLA, M. F. **Introdução à estatística** / Mario F. Triola: trad. Vera Regina Lima de Farias e Flores. 10 ed. Rio de Janeiro: LCT, 2008.

USAI, E. M.; GUALDI, E.; SOLINAS, V.; BATTISTEL, E. Simultaneous enzymatic synthesis of FAME and triacetyl glycerol from triglycerides and methyl acetate. **Bioresource Technology**. v. 101, p. 7707–7712, 2010.

VALDAN, A.; DE SOUZA, M. B. Jr.; FOLLY, R.; VALDMAN, B. Online monitoring of exhaust gas emissions of a boiler with diesel/biodiesel fuel blends. **Chemical Engineering Transactions**, v. 24, p. 277-282, 2011.

VALENTE, O. S.; SILVA, M. J. da; PASA, V. M. D.; BELCHIOR, C. R. P.; SODRE, J. R. Fuel consumption and emissions from a diesel power generator fuelled with castor oil and soybean biodiesel. **Fuel**, v. 89, p. 3637-3642, 2010.

VARMA, M. N.; MADRAS, G. Synthesis os biodiesel from castor oil and linseed oil in supercritical fluids. **Energy & Fuels**, v. 37, p. 1-6, 2007

VESTERSTRAM, J.; THOMSEN, R. A Comparative Study of Differential Evolution, Particle Swarm Optimization, and Evolutionary Algorithms on Numerical Benchmark Problems. *IEEE Evolutionary Computation*, v. 2, p. 1980 – 1987, 2004.

VIEITEZ I.; SILVA C. da; ALCKMIN, I.; BORGES G. R.; CORAZZA, F. C.; OLIVEIRA J. V.; GROMPONE M. A.; JACHMANIÁN, I. Effect of Temperature on the Continuous Synthesis of Soybean Esters under Supercritical Ethanol. **Energy & Fuels**, v. 23, p. 558-563 , 2009.

VIEITEZ I.; SILVA C. da; BORGES G. R.; CORAZZA, F. C.; OLIVEIRA J. V.; GROMPONE M. A.; JACHMANIÁN, I. Continuous Production of Soybean Biodiesel in Supercritical Ethanol-Water Mixtures. **Energy & Fuels**, v. 22, p. 2805–2809, 2008.

VUJICIC Dj; COMIC D.; ZARUBICA, A.; MICIC, R.; BOSKOVIC, G. Kinetics of biodiesel synthesis from sunflower oil over CaO heterogeneous catalyst. **Fuel**, n. 8, v. 89, p. 2054-2061, 2010.

WANG, Y.; SMITH, R.; KIM, J. Heat Exchanger Network Retrofit through Heat Transfer Enhancement. **Chemical Engineering Transactions**. v. 25, p. 593-598, 2011.

WELCH, G.; BISHOP, G. An Introduction to Kalman Filter. Technical Report TR 95-041, University of North Carolina at Chapel Hill, Chapel Hill, NC 27599-3175, 2001.

WILAMOWSKI, B. M. Neural Network Architectures and Learning Algorithms. **IEEE Industrial Electronics Magazine**, v. 3, n. 4, p. 56-63, 2009.

XU, Y.; DU, W.; LIU, D.; ZENG, J. A novel enzymatic route for biodiesel production from renewable oils in a solvent-free medium. **Biotechnology Letters**, v. 25, p. 1239 - 1241, 2003.

YAMAMOTO, L. **Uso de Simulated Annealing e Algoritmo Genético no problema da reconfiguração de uma rede de distribuição de energia elétrica**. 104 f. Dissertação (Mestrado em Métodos Numéricos em Engenharia – Programação Matemática) - Setores de Tecnologia e Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2004.

YIN, J. Z.; XIAO, M.; SONG, J. B. Biodiesel from soybean oil in supercritical methanol with co-solvent. **Energy Conversion and Management**, v. 49, p. 908-912, 2008.

YOO, S. J.; LEE, H. S.; VERIANSYAH, B.; KIM, J.; KIM, J. D.; LEE, Y. W. Synthesis of biodiesel from rapeseed oil using supercritical methanol with metal oxide catalysts. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 8686 - 8689, 2010.

ZAPATA, B. L.; ESCOBAR, R. F.; MEDINA, M. A.; ZARAGOZA, C. M. A. State Variables Estimation for a Counter-Flow Double-Pipe Heat Exchanger using Multi-linear Model. **Electronics, Robotics and Automotive Mechanics Conference**, p. 349- 354, 2009.

ZHANG, J.; SU, W. W. Estimation of Intracellular Phosphate Content in Plant Cell Cultures Using an Extended Kalman Filter. **Journal of bioscience and bioengineering**, v. 94, n. 1 p. 8-14, 2002.

ZHANG, Y.; DUBÉ, M. A.; McLEAN, D. D.; KATES, M. Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technological assessment. **Bioresource Technology**, v. 89, p. 1-16, 2003.

ZHENG, S.; KATES, M.; DUBE, M. A.; MCLEAN, D. D. Acid-catalyzed production of biodiesel from waste frying oil. **Biomass and Bioenergy**, v. 30, p. 267–272, 2006.

ZULLAIKAH, S.; LAI, C.; VALI, S. R.; JU, Y. A two-step acid-catalyzed process for the production of biodiesel from rice bran oil. **Bioresource Technology**, v. 96, p. 1889–1896, 2005.

ANEXO A

Tabela A.1 - Pontos experimentais utilizados para o treinamento dos sensores virtuais.

T (°C)	P (MPa)	R óleo:etanol	Tempo de residência (min)	Concentração de EEAG (%m/m)
200	20	1:20	24	0,46
200	20	1:20	12	00
200	20	1:20	8	00
200	20	1:20	4,8	00
245	20	1:20	24	2,84
245	20	1:20	12	1,47
245	20	1:20	8	0,66
245	20	1:20	4,8	0,13
300	20	1:20	24	14,51
300	20	1:20	12	8,41
300	20	1:20	8	4,15
300	20	1:20	4,8	1,47
325	20	1:20	30	41,27
325	20	1:20	24	35,19
325	20	1:20	12	13,69
325	20	1:20	8	8,63
325	20	1:20	4,8	3,77
325	20	1:40	30	46,45
325	20	1:40	24	34,84
325	20	1:40	12	13,52
325	20	1:40	8	8,24
325	20	1:60	30	44,3
325	20	1:60	24	30,45
325	20	1:60	12	12,49
325	20	1:60	8	6,96
350	20	1:10	30	45,55
350	20	1:10	24	46,7
350	20	1:10	12	31,29
350	20	1:10	8	23,58
350	20	1:40	30	60,6
350	20	1:40	24	58,52
350	20	1:40	12	29,92
350	20	1:40	8	18,32
350	20	1:60	30	66,50
350	20	1:60	24	53,34
350	20	1:60	12	26,81
350	20	1:60	8	13,57

350	20	1:60	52,5	75,61
350	20	1:60	35	73,75
350	20	1:60	28	69,54
350	20	1:100	52,5	76,91
350	20	1:100	42	73,79
350	20	1:100	21	68,41
350	20	1:100	14	53,64
350	20	1:100	10,5	46,44
375	20	1:100	30	23,58
375	20	1:10	24	27,92
375	20	1:10	12	31,51
375	20	1:10	8	33,29
375	20	1:40	30	52,78
375	20	1:40	24	64,96
375	20	1:40	12	49,37
375	20	1:40	8	27,51
375	20	1:60	30	68,50
375	20	1:60	24	66,29
375	20	1:60	12	48,33
375	20	1:60	8	25,33
375	20	1:100	52,5	74,76
375	20	1:100	42	72,80
375	20	1:100	21	66,43
375	20	1:100	14	57,15
375	20	1:100	10,5	50,49
325	7	1:40	30	21,52
325	7	1:40	24	7,53
325	7	1:40	12	0,74
325	7	1:40	8	00
325	10	1:40	30	34,53
325	10	1:40	24	26,14
325	10	1:40	12	5,61
325	10	1:40	8	0,98
350	7	1:40	52,5	62,95
350	7	1:40	42	53,69
350	7	1:40	35	50,86
350	7	1:40	28	39,22
350	10	1:40	30	47,25
350	10	1:40	24	22,52
350	10	1:40	12	4,86
350	10	1:40	8	00
350	10	1:40	52,5	56,50

350	10	1:40	42	60,48
350	10	1:40	35	57,57
350	10	1:40	28	52,51
375	7	1:40	30	36,44
375	7	1:40	24	451
375	7	1:40	12	40,31
375	7	1:40	8	29,67
250	20	1:40	52,5	8,60
250	20	1:40	42	6,80
250	20	1:40	28	3,90
250	20	1:40	21	2,30
250	20	1:40	16,8	1,30
275	20	1:40	52,5	20,90
275	20	1:40	42	14,70
275	20	1:40	28	8,20
275	20	1:40	21	50
275	20	1:40	16,8	3,30
300	20	1:40	52,5	29,70
300	20	1:40	42	22,70
300	20	1:40	28	13,80
300	20	1:40	21	8,70
300	20	1:40	16,8	6,20
325	20	1:40	52,5	51,80
325	20	1:40	42	45,90
325	20	1:40	28	28,20
325	20	1:40	21	20,20
325	20	1:40	16,8	15,30
350	20	1:40	52,5	54,10
350	20	1:40	42	630
350	20	1:40	28	77,50
350	20	1:40	21	61,40
350	20	1:40	16,8	40,80

Tabela A.2 - Pontos experimentais utilizados para a validação dos sensores virtuais.

T (°C)	P (MPa)	R óleo:etanol	Tempo de residência (min)	Concentração de EEAG (%m/m)
275	20	1:20	24	10,4923
275	20	1:20	12	3,4853
275	20	1:20	8	1,3195
275	20	1:20	4,8	0,3094
350	20	1:20	30	59,6869
350	20	1:20	24	53,2350
350	20	1:20	12	28,3192
350	20	1:20	8	16,2253
350	20	1:20	4,8	4,4408
375	20	1:20	30	43,9166
375	20	1:20	24	47,6567
375	20	1:20	12	42,5880
375	20	1:20	8	30,6124
375	20	1:20	4,8	12,1030
325	20	1:10	30	44,5809
325	20	1:10	24	35,4718
325	20	1:10	12	18,4093
325	20	1:10	8	10,7107
375	10	1:40	30	39,4849
375	10	1:40	24	36,7549
375	10	1:40	12	40,7771
375	10	1:40	8	24,9431
350	7	1:40	30	36,6184
350	7	1:40	24	27,4365
350	7	1:40	12	5,8786
350	7	1:40	8	1,5197